

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-094045

(43)Date of publication of application : 16.04.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 03-280668

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1991

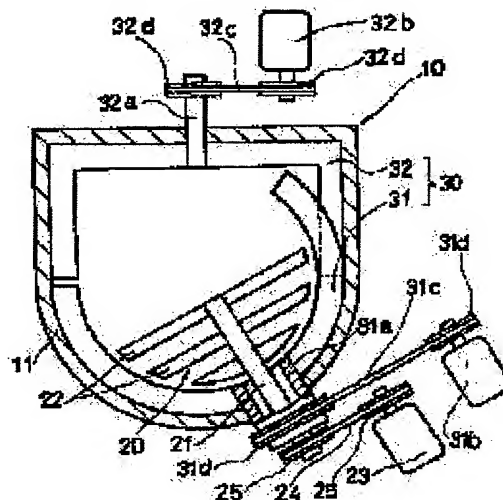
(72)Inventor : YASUNO MASAHIRO
KOBAYASHI MAKOTO
SANO OICHI

(54) PRODUCTION OF ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To allow a toner having a small grain size and ruggedness on the surface to be produced at a good yield at the time of producing the electrostatic latent image developing toner by granulating a toner compsn. contg. at least a resin in a liquid medium and to obtain the electrostatic latent image developing toner having excellent electrification stability, cleanability, etc.

CONSTITUTION: The electrostatic latent image developing toner is produced by agitating and disintegrating the toner particles formed by granulating the toner compsn. contg. at least the resin in the liquid medium by an agitating means 20 provided in a treating chamber provided with an adhesion control means 30 for preventing the adhesion of the particles to the inside wall of the treating chamber while preventing the adhesion of the particles of the flocculated particles to the inside wall of the treating chamber by this adhesion control means 30 in the above-mentioned treating chamber after flocculating the toner particles to each other.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1][in a processing chamber for which an adhesion restraint means which prevents particles from adhering to a wall of a processing chamber after making both the particle toner to which the granulation of the toner composition which contains resin at least was carried out in a fluid medium condense was prepared], A manufacturing method of a toner for electrostatic latent image development characterized by agitating by an agitating means established in this processing chamber, and making it crack, preventing particles from adhering this aggregate to a wall of a processing chamber by the above-mentioned adhesion restraint means.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]In image forming devices, such as a copying machine and a printer, this invention relates to the manufacturing method of the toner for electrostatic latent image development used for developing an electrostatic latent image, and relates to the manufacturing method of the toner for electrostatic latent image development which corned the toner composition which contains resin at least especially in the fluid medium.

[0002]

[Description of the Prior Art]In developing the electrostatic latent image formed in the photo conductor, in image forming devices, such as a copying machine and a printer, various toners for electrostatic latent image development were conventionally used as the developer.

[0003]And in recent years, in the above image forming devices, high definition-ization of the picture formed is demanded and diameter-ization of a granule of the toner for electrostatic latent image development used for development in connection with this came to be considered actively.

[0004]In manufacturing here the toner for electrostatic latent image development used for the above image forming devices in the former, Generally various kinds of additive agents, such as colorant, such as paints, such as carbon black, and a color, a charge controlling agent, and a wax, are added into thermoplastics, heating and after carrying out melting and kneading, this kneaded material is cooled and a suitable fine grinding device grinds these.

Then, he was trying to manufacture the toner for electrostatic latent image development which classified this and became suitable particle diameter.

[0005]However, when it does in this way and the toner for electrostatic latent image development is manufactured, The electrifying stability of a toner deteriorates with the superfines by which dispersion in the particle diameter of the manufactured toner is large, it is difficult to manufacture the toner of the above diameters of a granule, and the yield falls remarkably, and it is generated at the time of manufacture, and. When a cleaning blade etc. removed the toner which remains on a photo conductor after development, there were many problems, such as the above superfines remaining on a photo conductor, and cleaning nature deteriorating, and having an adverse effect on the picture formed.

[0006]For this reason, in recent years, as shown in JP,36-10231,B, JP,43-10799,B, JP,51-14895,B, etc., for example, The polymerization constituent which uses a polymerization nature monomer, a polymerization initiator, colorant, etc. as an ingredient, As shown in the suspension polymerization method which carries out suspension polymerization in a non solvent system medium, and was made to perform the granulation of the toner, JP,38-2095,B, JP,61-28688,B, etc., The method of carrying out a granulation in wet types, such as a suspension granulation method which make a suitable solvent dissolve or distribute additive agents which constitute a toner, such as binding resin and colorant, distribute this solution in a suitable non solvent system medium, and was made to perform a granulation, and manufacturing the toner for electrostatic latent image development came to be improved.

[0007]When the granulation of this is carried out in a non solvent system medium as mentioned above and the toner for electrostatic latent image development is manufactured, it is because [which

manufactures comparatively easily the toner for electrostatic latent image development of the diameter of a granule efficiently] things can be carried out by adjusting the conditions at the time of carrying out the granulation of the toner in a non solvent system medium, etc.

[0008]However, when a granulation is carried out in a non solvent system medium in this way and the toner for electrostatic latent image development is manufactured, The manufactured toner becomes the shape near a real ball, and additive agents, such as colorant and a charge controlling agent, are not distributed well, The frictional electrification characteristic of the toner which was manufactured by distribution of these additive agents becoming uneven for this reason is bad, The stable electrostatic property was not acquired, but sufficient electrification was no longer performed under especially the condition of high-humidity/temperature, as a result, a reverse electrification nature toner and scattered toner arose, and the picture formed by this had a problem that dirt and a fogging occurred.

[0009]Since the shape of the toner manufactured as mentioned above is close to a real ball and rolls easily, When a cleaning blade etc. remove the toner which remains on a photo conductor after development, This toner could not pass through between a cleaning blade and the photo conductor surfaces, and a toner could not fully be removed from the surface of the photo conductor, but problems, such as deteriorating and having an adverse effect on the picture formed, also had cleaning nature.

[0010]Then, as research and development are done in order to solve the above problems in the toner for electrostatic latent image development which makes carry out a granulation and is manufactured in a wet type as mentioned above also in the former, for example, shown in JP,2-273757,A, After making both the coloring spherical particles by which the granulation was carried out weld and making it a block like matter by suspension polymerization, what makes this block like matter grind using an ultrasonic jet pulverizer etc., and manufactured the toner was developed.

[0011]Here, as it was shown in JP,2-273757,A, when the toner for electrostatic latent image development is manufactured, unevenness is formed in the surface of the obtained toner and the cleaning nature etc. of the toner for electrostatic latent image development which carries out a granulation and which was manufactured in the wet type came to be improved.

[0012]However, when the block like matter which made both coloring spherical particles weld as mentioned above is made to grind using an ultrasonic jet pulverizer, a Henschel mixer, etc., Grinding of the block like matter was not performed well, but the particle diameter of the obtained toner showed dispersion, the productive efficiency of the toner of the diameter of a granule and its yield fell, and it was generated by superfines etc. at the time of grinding, and the problem that the electrifying stability of a toner, etc. deteriorated with these superfines arose.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]It is what makes it a technical problem for this invention to solve above various problems in the case of manufacturing the toner for electrostatic latent image development used for developing an electrostatic latent image in image forming devices, such as a copying machine and a printer, Let it be a technical problem to solve the above problems in the case of carrying out a granulation in a fluid medium and manufacturing the toner for electrostatic latent image development of the diameter of a granule especially.

[0014]Namely, in carrying out the granulation of the toner composition which contains resin at least in a fluid medium in this invention, and manufacturing the toner for electrostatic latent image development, can produce the toner of the diameter of a granule efficiently, and the yield of the toner of the diameter of a granule improves, and. Let it be a technical problem to obtain the toner for electrostatic latent image development excellent in electrifying stability etc.

[0015]

[Means for Solving the Problem]In order to solve the above technical problems in this invention in manufacturing a toner for electrostatic latent image development, [in a processing chamber for which an adhesion restraint means which prevents particles from adhering to a wall of a processing chamber after making both the particle toner to which the granulation of the toner composition which contains resin at least was carried out in a fluid medium condense was prepared], Preventing particles from adhering this aggregate to a wall of a processing chamber by the above-mentioned adhesion restraint means, it agitates by an agitating means established in this processing chamber,

and was made to crack.

[0016]In carrying out the granulation of the toner composition which contains resin at least in a fluid medium here, and obtaining particle toner, Even if any method publicly known as wet granulation which became carrying out a granulation in a non solvent system medium as mentioned above can be used and it includes polymerization processes, such as a suspension polymerization method and an emulsion polymerization method, it may be a granulation method without polymerization processes, such as a suspension granulation method.

[0017]When based on a suspension polymerization method, a polymerization constituent which uses as an ingredient a polymerization nature monomer which can generally form a resinous principle, a polymerization initiator, and an additive agent of others, such as colorant, is suspended and polymerized in a drainage system medium, and it is made to perform a granulation here.

[0018]As for grain diameter distribution by a general emulsion polymerization, when based on an emulsion polymerization method, although it is good, since only very minute particles are obtained, it is preferred to use a method learned as a seed polymerization method. Namely, add a part and a polymerization initiator of a polymerization nature monomer into a drainage system medium which adds a drainage system medium or an emulsifier, and churning emulsification is carried out, Then, it is preferred that the remainder of the above-mentioned polymerization nature monomer is dropped gradually, minute particles are obtained, and it is made to polymerize in a polymerization nature monomer liquid drop by using this particle as a seed. It may be made to polymerize in a polymerization nature monomer liquid drop which contains additive agents, such as colorant, in this case.

[0019]It may be made to carry out the granulation of the particle toner by soap free emulsion polymerization method publicly known as wet granulation including other polymerization processes, the microcapsule methods (interfacial polymerization, the in-situ polymerizing method, etc.), the nonaqueous distribution polymerizing method, etc.

[0020]On the other hand, when based on a suspension granulation method without a polymerization process, blend additive agents, such as colorant, with a resinous principle, it is made to dissolve and distribute in melting or a suitable organic solvent, this is suspended in a drainage system medium, and it is made to carry out the granulation of the particle toner.

[0021]Although a fluid medium used in each above granulation methods is influenced by kinds contained in toner composition, such as resin or a polymerization nature monomer, the following can generally be used for it.

[0022]Here, in a suspension polymerization method, an emulsion polymerization method, a soap free emulsion polymerization method, the microcapsule method, etc., a mixture of water and water, and an organic solvent can be used among granulation methods including a polymerization process. As long as water and compatibility of an organic solvent used here are high, it may be what kind of thing, For example, alcohols, such as methanol, ethanol, propanol, and butanol, Ether, such as ether alcohol, such as ethylene glycol monomethyl ether and ethylene glycol monoethyl ether, a tetrahydrofuran, and dimethoxyethane, etc. can be used, and it is made to mix a kind or more and may be made to use these.

[0023]Although solubility is shown to a monomer to be used as a fluid medium used in the nonaqueous distribution polymerizing method among granulation methods including a polymerization process, any may be sufficient as long as it is an organic solvent in which solubility is not shown to a polymer to generate.

[0024]And as such an organic solvent, it adds to the above-mentioned organic solvent. For example, aliphatic hydrocarbon, such as pentane, hexane, and octane, xylene, benzene, toluene, and other alkylbenzenes, aromatic hydrocarbon, such as solvent naphtha, -- various organic solvents of ketone and an ester system, etc. can be used further -- these organic solvents -- a kind -- or mix two or more sorts, or it is made to mix with water further, may be made to use, it chooses suitably according to a resinous principle, and is made to use

[0025]In a granulation method without a polymerization process, if it is a fluid medium which does not dissolve resin used for particle toner, it may be what kind of thing, for example, the above organic solvents, water/organic solvent mixture, water, etc. will be used. It is made to mix a kind or more and may be made to use the above-mentioned organic solvent.

[0026]And in carrying out the granulation of the particle toner in a wet type using the above fluid media, it is made for the mean particle diameter to be set to 1–15 micrometers, and is made to usually be preferably set to 2–10 micrometers. If the granulation of the particle toner is carried out in a wet type in this way, adjustment of that to which particle size distribution that a toner core particle is contained within the limits of $\pm 25\%$ of mean particle diameter not less than 30% was equal will become easy.

[0027]As resin used for corning particle toner as mentioned above, When manufacturing a toner generally, as long as it is conventionally used as binding resin, it may be what kind of thing, For example, thermoplastics, such as polystyrene system resin, poly (meta) acrylic resin, polyolefin system resin, polyamide system resin, polycarbonate system resin, polyether system resin, polysulfone system resin, polyester system resin, an epoxy resin, and butadiene series resin, Or thermosetting resin, such as urea resin, urethane resin, urea resin, and an epoxy resin, and also these copolymers, a block polymer, a graft polymer, a polymer blend, etc. can be used. It is also possible to use what was not restricted to what is in a state of perfect polymer like thermoplastics, for example, but contained oligomer [as / in thermosetting resin] or a prepolymer, a cross linking agent, etc. as the above-mentioned resin.

[0028]In manufacturing a toner for electrostatic charge image development used for a high speed system in this invention, In order to fix a toner to a transfer paper etc. for a short time or to raise separability from a fixing roller, It is preferred to use a homopolymer compounded from a styrene system monomer, an acrylic system monomer (meta), and an acrylate (meta) system monomer, copolymerization system polymer, or polyester system resin as resin which constitutes a toner core particle.

[0029]And in such resin, the number average molecular weight M_n and the weight average molecular weight M_w are $1000 \leq M_n \leq 10000$ and $20 \leq M_w/M_n \leq 70$, and it is still more desirable about number average molecular weight M_n to use a thing of $2,000 \leq M_n \leq 7,000$.

[0030]When using this toner for electrostatic charge image development as a toner for oilless fixing, it is desirable to use what a glass transition point is 55–80 **, softening temperature is 80–150 **, and further 5 to 20% of the weight of a gelling ingredient contains to resin which constitutes particle toner.

[0031]When manufacturing translucency color toner for full color in this invention, it is preferred to use polyester system resin for resin which constitutes particle toner.

[0032]As polyester resin which constitutes particle toner in translucency color toner here, It is desirable for glass transition temperature to use 55–70 **, and for 2000–15000, and molecular weight distribution (M_w/M_n) to use [softening temperature] three or less linear polyester at 80–150 ** in the number average molecular weight M_n .

[0033]Line urethane denaturation polyester produced by making diisocyanate react to the above-mentioned linear polyester resin can also be used.

[0034]Here as this line urethane denaturation polyester, As opposed to 1 mol of linear polyester resin in which it consists of dicarboxylic acid and diol, and it becomes substantial [M_n / number average molecular weight] in 2000–15000, and oxidation from a hydroxyl group the 5 following [an end group], It is line urethane modified polyester resin produced by making 0.3–0.95 mol of diisocyanate react, and what uses as the main ingredients that whose oxidation glass transition temperature of this resin is 40–80 **, and is five or less is used.

[0035]A styrene system, acrylic, an amino acrylic system monomer, etc. can be denaturalized by methods, such as a graft and block polymerization, to the above-mentioned linear polyester, and what has the same glass transition temperature as the above-mentioned line urethane denaturation polyester, softening temperature, and a molecular mass characteristic can be used conveniently.

[0036]What is listed to below can be used as a concrete monomer used for each above resin used for obtaining particle toner in this invention.

[0037]As a vinyl system monomer, for example First, styrene, o-methylstyrene, m-methylstyrene, p-methylstyrene, p-ethylstyrene, 2,4-dimethylstyrene, p-n-butylstyrene, p-tert-butylstyrene, p-n-hexylstyrene, Styrene, such as p-n-octylstyrene, p-n-nonylstyrene, p-n-decylstyrene, p-n-dodecylstyrene, p-methoxy styrene, p-phenylstyrene, p-KURORU styrene, and 3,4-dichloro styrene, and a derivative of those can be used.

[0038]As other vinyl system monomers, for example Ethylene, propylene, Ethylene system unsaturation monoolefins, such as butylene and isobutylene; VCM/PVC, Vinylic halide, such as a vinylidene chloride, vinyl bromide, and vinyl fluoride; Vinyl acetate, Vinyl ester, such as vinyl propionate, BENZOE acid vinyl, and butanoic acid vinyl; Methyl acrylate, Ethyl acrylate, acrylic acid n-butyl, isobutyl acrylate, Acrylic acid propyl, acrylic acid n-octyl, acrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid stearyl, acrylic acid 2-KURORU ethyl, Acrylic acid phenyl, alpha-Krol methyl acrylate, methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, methacrylic acid propyl, n-butyl methacrylate, Methacrylic acid isobutyl, methacrylic acid propyl, n-octyl methacrylate, Methacrylic acid dodecyl, 2-ethylhexyl methacrylate, stearyl methacrylate, alpha-methylene aliphatic-monocarboxylic-acid ester species, such as methacrylic acid phenyl, dimethylaminoethyl methacrylate, and a METAKURI acid diethylaminoethyl; Acrylonitrile, a methacrylonitrile, Acrylic acid derivatives, such as acrylamide (meta); Vinylmethyl ether, Vinyl ether, such as vinylethyl ether and vinyl isobutyl ether; Vinyl methyl ketone, N-vinyl compounds, such as vinyl ketone;N-vinylpyrrole, such as vinyl hexyl ketone and methyl isopropenyl ketone, N-vinylcarbazole, N-vinylindole, and N-vinyl pyrrolidone; vinylnaphthalene can be used.

[0039]In a monomer which obtains amide resin, As caprolactam and also dibasicity acid, for example, terephthalic acid, Isophthalic acid, adipic acid, maleic acid, succinic acid, sebacic acid, thioglycolic acid, etc. can be used, and ethylenediamine, diaminoethyl ether, 1,4-diaminobenzene, 1,4-diaminobutane, etc. can be used as diamine.

[0040]In a monomer which obtains urethane resin, As JIISOJIANETO, p-phenylene diisocyanate, p-xylenediisocyanate, 1,4-tetramethylene di-isocyanate etc. can be used and ethylene glycol, a diethylene glycol, propylene glycol, a polyethylene glycol, etc. can be used as glycols.

[0041]In a monomer to obtain, urea resin as diisocyanate, Can use p-phenylene diisocyanate, p-xylene JIISOANETO, 1,4-tetramethylene di-isocyanate, etc., and as diamine, Ethylenediamine, diaminoethyl ether, 1,4-diaminobenzene, 1,4-diaminobutane, etc. can be used.

[0042]In a monomer which obtains an epoxy resin, As amines, ethylamine, a butylamine, ethylenediamine, Can use 1,4-diaminobenzene, 1,4-diaminobutane, monoethanolamine, etc. and as diepoxy, Diglycidyl ether, ethylene glycol diglycidyl ether, bisphenol A diglycidyl ether, hydroquinone diglycidyl ether, etc. can be used.

[0043]In a monomer which obtains polyester system resin, As a polyol ingredient, ethylene glycol, a diethylene glycol, Triethylene glycol, 1,2-propylene glycol, 1,3-propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,3-butanediol, 2,3-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, The 2-ethyl- 1, 3-hexandiol, 2 and 2, 4-trimethyl 1, 3-pentanediol, 1,4-bis(2-hydroxymethyl)cyclohexane, 2,2-bis(4-hydroxypropoxyphenyl)propane, Can use bisphenol A, hydrogenation bisphenol A, polyoxy ECHIRE-ized bisphenol A, etc., and as a polybasic acid component, Maleic acid, fumaric acid, mesaconic acid, citraconic acid, itaconic acid, glutaconic acid, Unsaturation carvone acids, such as 1,2,4-benzenetricarboxylic acid and 1,2,5-benzene tricarboxylic acid, phthalic acid, terephthalic acid, isophthalic acid, succinic acid, adipic acid, malonic acid, sebacic acid, 1,2,4-cyclohexane tricarboxylic acid, 1,2,5-cyclohexane tricarboxylic acid, 1,2,4-butane tricarboxylic acid, 1,3-dicarboxy-2-methyl-2-methylcarboxypropane, Can use saturated carboxylic acid, such as tetra(methylcarboxy) methane, can also use ester with these acid anhydrides and lower alcohol, etc. further, and specifically, For example, a maleic anhydride, phthalic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride and methylene tetrahydro phthalic anhydride, tetrachlorophthalic anhydride, tetrabromo phthalic anhydride, dimethyl terephthalate, etc. can be used.

[0044]The above-mentioned polyester system resin used in this invention, It is not restricted to what polymerized combining above polyol ingredients and polybasic acid components every one sort respectively, It uses two or more sorts at a time, and it may polymerize and combining [many] unsaturated carboxylic acid, saturated carboxylic acid or polycarboxylic acid, and a polycarboxylic anhydride are performed especially as a polybasic acid component, respectively.

[0045]If a synthetic resin in which a polar group was introduced is used as resin used for particle toner in this invention, in order for this synthetic resin itself to commit electrification control, Even if it lessens quantity of a charge controlling agent which makes it contain in particle toner, or is made to adhere on the surface of particle toner, it becomes possible to give desired electrostatic property.

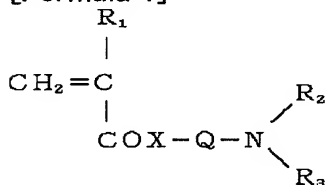
[0046]And as a synthetic resin in which a polar group used for particle toner as mentioned above was

introduced, A copolymer with a monomer component which has a polymer, a monomer mentioned above and nitrogen-containing polar functional groups, or fluoride of a monomer component which has nitrogen-containing polar functional groups or fluoride, There are a polymer blend with a polymer of a monomer component which has a polymer and nitrogen-containing polar functional groups which polymerized a monomer mentioned above, or fluoride, etc.

[0047]Here, the above-mentioned nitrogen-containing polar functional groups are effective in right electrification control, and can use an amino (meta) acrylic system monomer expressed with the following general formula (** 1) as a monomer which has nitrogen-containing polar functional groups.

[0048]

[Formula 1]



[0049]As for hydrogen or a methyl group, R_2 , and R_3 , in R_1 , hydrogen or the alkyl group of the carbon numbers 1-20, and X show an alkylene group or an allylene group in the above-mentioned general formula (** 1), as for an oxygen atom or a nitrogen atom, and Q.

[0050]And as a concrete thing of the amino (meta) acrylic system monomer shown in a general formula (** 1), For example, N,N-dimethyl aminomethyl (meta) acrylate, N,N-diethyl aminomethyl (meta) acrylate, N,N-dimethyl aminomethyl (meta) acrylate, N,N-dimethylaminopropyl (meta) acrylate, p-N-lauryl aminophenyl (meta) acrylate, p-N, and N-dimethylaminophenyl (meta) acrylate, Although p-N-stearyl aminophenyl (meta) acrylate, p-N, and N-dimethylamino benzyl (meta) acrylate, N,N-dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, N,N-dimethylaminopropyl(meta) acrylamide, etc. are mentioned, It is not restricted to these things in particular.

[0051]On the other hand, the above-mentioned fluorine atom is effective in negative charge control, and as a fluoride content monomer, For example, 2, 2, and 2-trifluoroethyl acrylate, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoropropylacrylate, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro amyl acrylate, Fluoro alkyl (meta) acrylate, such as 1 H,1 H,2 H,2H-heptadecafluoro decyl acrylate, can be used preferably, except [this] -- trifluoro chloroethylene, vinylidene fluoride, ethylene trifluoride, tetrafluoroethylene, and fatty tuna -- although it is also possible to use fluoropropylene, a hexafluoro propene, hexafluoropropylene, etc., it is not restricted to these things in particular.

[0052]In manufacturing a toner for electrostatic latent image development in this invention, After obtaining particle toner as mentioned above even if it adds additive agents other than the above resin, such as colorant, a charge controlling agent, and offset inhibitor, and, it may be made to add these additive agents to this particle toner in a stage of obtaining particle toner as mentioned above.

[0053]Here, as colorant used for manufacturing a toner for electrostatic latent image development in this invention, paints and a color of organic or inorganic various kinds and each color as shown below can be used.

[0054]First, as a black pigment, carbon black, copper oxide, manganese dioxide, aniline black, activated carbon, a nonmagnetic ferrite, a magnetic ferrite, magnetite, etc. can be used.

[0055]As yellow paints, the chrome yellow, zinc yellow, cadmium yellow, Synthetic Ochre, Mineral fast yellow, nickel titan yellow, nave RUSUI yellow, Naphthol Yellow S, the van ZAI yellow G, the van ZAI yellow 10G, the benzidine yellow G, the benzidine yellow GR, a quinoline yellow rake, the permanent yellow NCG, the Tartrazine rake, etc. can be used.

[0056]As orange paints, the red chrome yellow, a molybdenum orange, permanent orange G TR, a pyrazolone orange, the Balkan orange, the inda Indanthrene brilliant orange RK, the benzidine orange G, inda Indanthrene brilliant orange G K, etc. can be used.

[0057]As a red pigment, red ocher, cadmium red, red lead oxide, mercury sulfide, Cadmium, Permanent Red 4R, Lithol Red, pyrazolone red, Watchung Red, calcium salt, Lake Red C, Lake Red D, brilliant carmine 6B, an eosine rake, the rhodamine rake B, an alizarin rake, the brilliant carmine 3B, etc. can be used.

[0058]As purple paints, manganese purple, the fast violet B, a NECHIRU Violet Lake, etc. can be

used.

[0059]As a blue pigment, Prussian blue, cobalt blue, an alkali blue rake, A Victoria blue rake, copper phthalocyanine blue, non-metal copper phthalocyanine blue, a copper-phthalocyanine-blue partial chlorination thing, Fast Sky Blue, inda Indanthrene blue BC, etc. can be used.

[0060]As a green pigment, chrome green, chrome oxide, the pigment green B, a malachite green rake, the final yellow green G, etc. can be used.

[0061]As a white pigment, a flower of zinc, titanium oxide, antimony white, zinc sulfide, etc. can be used.

[0062]As an extender, baryta powder, barium carbonate, clay, silica, white carbon, talc, an alumina white, etc. can be used.

[0063]As various colors, such as basicity, acidity, distribution, and a direct color, Nigrosine, methylene blue, a rose bengal, quinoline yellow, ultra marine blue, etc. can be used.

[0064]in using these colorant, it is independent about these colorant — it is — two or more sets can be doubled and it can also use.

[0065]And since desired image concentration will no longer be obtained if there is too little quantity of colorant while the fixability of a toner will fall, if quantity of colorant to add increases too much when manufacturing a toner for electrostatic latent image development using these colorant, It is made for quantity of these colorant to become two to 10 weight section preferably one to 20 weight section to resin 100 weight section in a toner.

[0066]In this invention, when manufacturing translucency color toner, colorant which consists of paints and a color of each color in some numbers as shown below can be used as that colorant.

[0067]As yellow paints used for translucency color toner here, C. I.10316 (Naphthol Yellow S), C.I.11710 (Hansa yellow 10G), C. I.11660 (Hansa yellow 5G), C.I.11670 (Hansa yellow 3G), C. I.11680 (Hansa yellow G), C.I.11730 (Hansa yellow GR), C. I.11735 (Hansa yellow A), C.I.11740 (Hansa yellow RN), C. I.12710 (Hansa yellow R), C.I.12720 (pigment yellow L), C. I.21090 (benzidine yellow), C.I.21095 (benzidine yellow G), C. I.21100 (benzidine yellow GR), C.I.20040 (permanent yellow NCG), C.I.21220 (Balkan fast yellow 5), C.I.21135 (Balkan fast yellow R), etc. can be used.

[0068]As a red pigment for translucency color toner, C. I.12055 (Stalin I), C.I.12075 (permanent orange), C. I.12175 (resole fast orange 3GL), C.I.12305 (permanent orange G TR), C. I.11725 (Hansa yellow 3R), C.I.21165 (Balkan fast orange G G), C. I.21110 (benzidine orange G), C.I.12120 (Permanent Red 4R), C. I.1270 (Para Red), C.I.12085 (fire red), C. I.12315 (Brilliant Fast Scarlet), C.I.12310 (Permanent Red F2R), C. I.12335 (Permanent Red F4R), C.I.12440 (Permanent Red FRL), C. I.12460 (Permanent Red FRLL), C.I.12420 (Permanent Red F4RH), C. I.12450 (lightfast red toner B), C.I.12490 (permanent carmine FB), C.I.15850 (brilliant carmine 6B), etc. can be used.

[0069]As a blue pigment for translucency color toner, C.I.74100 (non-metal copper phthalocyanine blue), C.I.74160 (copper phthalocyanine blue), C.I.74180 (fast sky blue), etc. can be used.

[0070]it is independent as well as a case of usual colorant when using colorant for these translucency color toner — it is, if more than one can be combined, and it can use and the addition increases too much, Since desired image concentration will no longer be obtained if there is too little quantity of colorant while fixability and translucency of a toner fall, it is made for quantity of these colorant to usually become two to 5 weight section preferably one to 10 weight section to resin 100 weight section in a toner.

[0071]In adding offset inhibitor to manufacturing a toner for electrostatic latent image development in this invention, As offset inhibitor, polyolefin system waxes, such as various waxes especially low molecular weight polypropylene, polyethylene or polypropylene of an oxidation type, and polyethylene, are used suitably.

[0072]When adding a charge controlling agent in manufacturing a toner for electrostatic latent image development in this invention, as a positive charge control agent, For example, the azine compound Nigrosine base EX, BONTORON N-01, 02, 04, 05, 07, 09, 10, 13 (made by an Orient chemical industry company), Oil black (made by a central synthetic chemistry company), the quarternary ammonium salt P-51, the polyamine compound P-52, SUDANCHIFU Schwartz BB (solvent black 3:C.I.No.26150), FETOSHUBARUTSU HBN (C. I.No.26150), brilliant spirits Schwartz TN (made by the Fall Ben Fabry Ken buyer company), While alkoxy ** amine, alkylamide, molybdcic acid chelate paints, an imidazole compound, etc. can furthermore be used, as a negative charge controlling agent, For example, the

chromium complex salt type azo dye S-32, 33, 34, 35, 37, 38, 40, 44 (made by an Orient chemical industry company), The climbing-irons spiro blacks TRH and BHH (made by the Hodogaya chemicals company), the kaya set black T-22,004 (made by Nippon Kayaku Co., Ltd.), the copper-phthalocyanine system color S-39 (made by an Orient chemical industry company), The chromium complex salt E-81,82 (made by an Orient chemical industry company), the zinc complex salt E-84 (made by an Orient chemical industry company), the aluminum complex salt E-86 (made by an Orient chemical industry company), etc. can be used.

[0073]In adding these charge controlling agents, if the quantity increases too much, electrification quantity of a toner will become unstable, and. Since desired electrification quantity will no longer be obtained if there is too little the quantity while the fixability of a toner falls, it is made for quantity of these charge controlling agents to usually become 0.1 to 5 weight section preferably 0.01 to 10 weight section to resin 100 weight section in a toner.

[0074]independent [, for example / in silica, an aluminum oxide, titanium oxide, magnesium fluoride etc.] as that plasticizer, when adding a plasticizer in manufacturing a toner for electrostatic latent image development in this invention — or it can combine and use.

[0075]When obtaining magnetic toner as a toner for electrostatic latent image development in this invention, it is made to make magnetic bodies, such as magnetite, gamma-hematite, and various ferrites, add.

[0076]In manufacturing a toner for electrostatic latent image development in this invention, it is the purpose of raising toner characteristics, such as mobility, electrification nature, and cleaning nature, It is possible also for making things other than the above additive agents add, for example, as organic particulates, The wet polymerizing methods, such as an emulsion polymerization method, a soap free emulsion polymerization method, and the nonaqueous distribution polymerizing method, A styrene system, acrylic (meta), an olefin system which were corned by a gaseous phase method etc., Can use various kinds of organic particulates, such as fluorine-containing ** nitrogen-containing (meta) acrylic, silicon, benzoguanamine, melamine, and epoxy, and as inorganic particles, Silicon carbide, boron carbide, titanium carbide, zirconium carbide, hafnium carbide, Vanadium carbide, tantalum carbide, niobium carbide, tungsten carbide, chromium carbide, Various kinds of carbide, such as carbonization molybdenum, carbonized calcium, and diamond carbon random; Boron nitride, Sulfides, such as various kinds of oxide; molybdenum disulfide, such as boride; iron oxide, such as various kinds of nitride; zirconium borides, such as titanium nitride and zirconium nitride, chrome oxide, a calcium oxide, magnesium oxide, a zinc oxide, copper oxide, and colloidal silica; Magnesium fluoride, Fluorides, such as carbon fluoride; various kinds of nonmagnetic inorganic matter particles, such as various kinds of metallic soap; talc, such as aluminum stearate, calcium stearate, zinc stearate, and magnesium stearate, and bentonite, can be used. In making these particles add, moisture-proof stability is planned and also it is desirable for canal-ization to process and to make it use [from].

[0077]Next, it was made to make the above additive agents made to add [both the particle toner and if needed] acquired as mentioned above condense together with particle toner in this invention.

[0078]here, making both particle toner condense in this invention. The surface of each particle toner melting and by making it dissolve or swell, A state of particle toner by which the granulation was carried out is made to weld to both particle toner in the state maintained to some extent, the state where comparatively weak external force dissociates from the joined part in both particle toner is said, and the state where both particle toner fuses nearly thoroughly and it is unifying is not included.

[0079]In making both particle toner condense as mentioned above, it is preferred to make it become mean particle diameter 100 to 5000 times the particle diameter of a toner which particle diameter of the aggregate tends to manufacture. That is, if it is made to become mean particle diameter 100 to 5000 times the particle diameter of a toner which particle diameter of an aggregate tends to manufacture in this way, when cracking this aggregate and manufacturing a toner, it can crack efficiently to particle diameter of a request of an aggregate.

[0080]And in making an additive agent made to add both particle toner and if needed as mentioned above condense together with particle toner, some methods as shown below can be used.

[0081]In a stage before drying here particle toner by which the granulation was carried out as mentioned above, Where the granulation of the particle toner is carried out, the above-mentioned

fluid medium For example, a suitable temperature. (— for example, more than glass-transition-temperature T_g of resin contained in particle toner — and to temperature) below the boiling point of a fluid medium, [heat and] A method of making both particle toner condensing by this, a method of making both particle toner condense with a solution containing a nonaqueous solvent in which solubility or swelling nature is shown to resin contained in particle toner in the state before making it dry, How in drying particle toner to dry the temperature and pressure on conditions to some extent higher than a general drying condition, and to make both particle toner condense, It is also possible for there to be a method of drying, while making both particle toner condense with a solution containing a nonaqueous solvent in which solubility or swelling nature is shown to resin contained in particle toner in drying particle toner, etc., and to carry out combining these methods.

[0082]In making both particle toner condense, after drying particle toner which carried out the granulation as mentioned above, How to heat particle toner to a suitable temperature (more than glass-transition-temperature T_g of resin contained in particle toner and softening temperature T_m +temperature of 60 °C or less), and to make both toners condense, After making both the particle toner dried with a solution containing a nonaqueous solvent in which solubility or swelling nature is shown to resin contained in particle toner condense, it is also possible for there to be a method of drying this again, etc., and for it to be made to carry out combining these methods.

[0083]And the above processings are performed, about a surface portion of particle toner, melting and when it makes it dissolve or swell, and it joins both particle toner and is made to condense, generally, associative strength between particle toner is influenced to some extent by particle diameter of the particle, and there is a tendency which becomes so large that the particle diameter is small.

[0084]For this reason, in a main size range of particle toner by which the granulation was carried out, Associative strength between particle toner is comparatively weak, while both the particle toner condensed with small external force comes to be cracked in the connecting part, generally the aforementioned additive agent with small particle diameter is fully combined with particle toner, and dissociating from particle toner decreases in small external force.

[0085]A drying process of particle toner as mentioned above [after coagulation treatment, coagulation treatment, and simultaneous], Or it is carried out before coagulation treatment and is made to carry out using a common dryer which is used conventionally [, such as hot air drying equipment and a spray dryer,], When performing a drying process simultaneously with especially coagulation treatment, devices, such as a medium fluidized-drying device (for example, the Nara machinery factory company make, MSDs) and a wet surface treatment device (for example, the Nissin engineering company make, a DISU par coat), can be used conveniently.

[0086]Next, in agitating in a processing chamber by an agitating means, and cracking, controlling that particles adhere to a wall of a processing chamber by an adhesion restraint means in which an aggregate produced by performing it above was provided in a processing chamber, a processing unit as shown in drawing 1 or drawing 2 can be used.

[0087]In a processing unit shown in drawing 1, here the lower part of the processing chamber 10 which makes an aggregate which made both particle toner condense crack as mentioned above hemispherical, As the agitating means 20 which forms that upper part cylindrical and makes the above-mentioned aggregate agitate and crack in this processing chamber 10, Carry out the required angle inclination of this axis of rotation 21 from the lower part to which the processing chamber 10 became hemispherical using that by which two or more impellers 22 were formed in the axis of rotation 21, it is made to extend in the processing chamber 10, and the above-mentioned impeller 22 provided in the axis of rotation 21 was made to carry out a required angle inclination into the processing chamber 10.

[0088]And in agitating an aggregate by the agitating means 20 in the above-mentioned processing chamber 10, and making it crack. The above-mentioned axis of rotation 21 is rotated by the motor 23 via the belt 24 and the pulley 25, the above-mentioned impeller 22 is rotated where a required angle inclination is carried out into the processing chamber 10, the above-mentioned aggregate is agitated with this impeller 22, and it was made to make it crack.

[0089]That particle toner produced by the crack of the above-mentioned aggregate, particles, etc. adhere to the wall 11 of the processing chamber 10 in this processing unit as the adhesion restraint

means 30 to control, To the cylindrical axis of rotation 31a in which the axis of rotation 21 of the above-mentioned agitating means 20 was made to insert. Make it close to the wall 11 of the processing chamber 10 lower part which the 1st which became the shape of a circle corresponding to internal shape of the processing chamber 10 above-mentioned lower part scratched, the dropping member 31 was attached, and this 1st [the] scratched, and became hemispherical about the dropping member 31, and. The 2nd which became the shape of a ditch type corresponding to internal shape of the processing chamber 10 upper part from the upper part of the processing chamber 10 at the axis of rotation 32a made to extend in the processing chamber 10 scratches, the dropping member 32 is attached, this 2nd [the] scratches, and it was made to make the dropping member 32 close to the wall 11 of the processing chamber 10 upper part which became cylindrical.

[0090]And the axis of rotation 31a in which the above 1st scratched and the dropping member 31 was attached is rotated via the belt 31c and the pulley 31d by the motor 31b, The 1st scratches, and make the dropping member 31 close to the wall 11 of the processing chamber 10 lower part, and make and rotate it, and. The axis of rotation 32a in which the above 2nd scratched and the dropping member 32 was attached is rotated via the belt 32c and the pulley 32d by the motor 32b, The 2nd scratches, and make the dropping member 32 close to the wall 11 of the processing chamber 10 upper part, and it is made and rotated, It was failed by each of these 1st and 2nd **** dropping members 31 and 32 to scratch that particle toner produced by the crack of an aggregate, particles, etc. adhere to the wall 11 of the processing chamber 10 from the wall 11 of the processing chamber 10.

[0091]Thus, in a processing chamber, agitate and crack an aggregate with the impeller 22 of the above-mentioned agitating means 20, and. If it fails to scratch that particle toner produced by this crack, particles, etc. adhere to the wall 11 of the lower part of the processing chamber 10, and the upper part by the above 1st and each 2nd **** dropping member 31 and 32, It is fully mixed, and particles and particle toner which were generated by crack came to be fixed where particles are uniformly distributed on the surface of particle toner.

[0092]In this processing unit, since it was made to rotate the impeller 22 as mentioned above where a required angle inclination is carried out into the processing chamber 10, stress added to particle toner cracked with this impeller 22 also decreased.

[0093]Although a processing unit shown in drawing 2 was also a thing of the approximately said appearance as a processing unit shown in above-mentioned drawing 1, the processing chamber 10 which makes an aggregate which made both particle toner condense crack is formed spherically, and this processing chamber 10 very thing enabled it to incline freely in this processing unit.

[0094]That particles produced by the crack of an aggregate and particle toner adhere to the wall 11 of the processing chamber 10 in this processing unit as the adhesion restraint means 30 to control, it became the ring form corresponding to internal shape of the above-mentioned processing chamber 10 to the cylindrical axis of rotation 33a in which the axis of rotation 21 of the agitating means 20 was made to insert — scratching and attaching the dropping member 33 — this — it scratches and was made to make the dropping member 33 close to the wall 11 of the processing chamber 10

[0095]And the axis of rotation 33a in which the account of the upper scratched and the dropping member 33 was attached also in this processing unit is rotated via the belt 33c and the pulley 33d by the motor 33b, particles which rotated in this state where scratched and it was close to the wall 11 of the processing chamber 10 in the dropping member 31, and were produced by the crack of an aggregate, and particle toner adhere to the wall 11 of the processing chamber 10 — this — it scratches and was made to control by the dropping member 33

[0096]In cracking an aggregate here using each processing unit shown in above-mentioned drawing 1 and drawing 2, Become 5-60 ** about temperature of the above-mentioned processing chamber 10, and peripheral speed of a tip part of each impeller 22 is made to become the range of 10-100 m/sec for 0.5 to 20 minutes about processing time generally, and it is preferred for internal pressure of this processing chamber 10 to be about 1-2 atmospheres, and to process it.

[0097]Although each above **** dropping members 31, 32, and 33 were formed as the adhesion restraint means 30 which controls that particles produced by the crack of an aggregate and particle toner adhere to the wall 11 of the processing chamber 10 in each processing unit shown in drawing 1 and drawing 2, This adhesion restraint means 30 is possible also for using especially a supersonic

vibration machine etc. which control that it is not limited to the following, for example, vibrate the wall 11 of the processing chamber 10, and particles and particle toner for surface treatments adhere to the wall 11 of the processing chamber 10 as the adhesion restraint means 30.

[0098]

[Function]In this invention, in order in manufacturing the toner for electrostatic latent image development to carry out the granulation of the toner composition which contains resin at least in a fluid medium and to obtain particle toner, the particle toner of the diameter of a granule is obtained efficiently, and that yield becomes high.

[0099]In this invention, after making both the particle toner by which the granulation was carried out as mentioned above condense, having obtained the toner, this aggregate is cracked, and the obtained toner becomes a protean thing and the toner for electrostatic latent image development excellent in frictional electrification nature or cleaning nature comes to be obtained.

[0100][in the processing chamber for which the adhesion restraint means which prevents particles from adhering to the wall of a processing chamber in cracking the aggregate which both particle toner condensed as mentioned above in this invention was prepared], Agitate this aggregate by the agitating means established in the processing chamber, and crack it, and. That the particle toner produced by this crack, particles, etc. adhere to the wall of a processing chamber having made it prevent by the above-mentioned adhesion restraint means A sake, When an aggregate is cracked, even if particles occur, this particle fails to be scratched by the above-mentioned adhesion restraint means from the wall of a processing chamber, and is fully mixed with particle toner, It comes to be fixed in the state where it distributed uniformly on the surface of particle toner, and the yield of a toner improves, and the electrostatic property of a toner, etc. deteriorate [stop / *****] by the particles generated on the occasion of a crack.

[0101]

[Example]Explain concretely the manufacturing method of the toner for electrostatic latent image development concerning the example of this invention hereafter, and. It is shown clearly that the toner for electrostatic latent image development manufactured by the method of starting the example of this invention as compared with the toner for electrostatic latent image development manufactured by the method of the comparative example in the toner for electrostatic latent image development manufactured by the method of the example this invention is excellent.

[0102](Example 1) In this example, 100 g of polyester resin (the Kao Corp. make, NE-382) is dissolved in the partially aromatic solvent 400g of a methylene chloride/toluene (8/2), The phthalocyanine pigment 5g was added to this solution, in the ball mill, it mixes for 3 hours, this was distributed, and the dispersion liquid mixed uniformly were adjusted.

[0103]As dispersion stabilizer, next, the methyl cellulose (Dow Chemical Co. make, Methocel K35LV) 4% solution 60g, It is under [dioctyl sulfosuccinate soda (daylight chemical company make, NIKKOL OTP75) 1% solution 5g and solution / in which the ion exchange water 1000g was made to dissolve 0.5 g of sodium hexametaphosphate (made by Wako Pure Chem)] setting, The above-mentioned dispersion liquid were agitated and were made suspended using an agitator (special opportunity-ized industrial company make, TK auto gay mixer). In making dispersion liquid suspended in this way, the number of rotations of the above-mentioned TK auto gay mixer is adjusted, and the above-mentioned dispersion liquid made the drop with a mean particle diameter of 3-10 micrometers form.

[0104]Then, the agitating speed by the above-mentioned TK auto gay mixer was reduced, the mixed solvent of the above-mentioned methylene chloride/toluene was removed over 5 hours at the temperature of 60 **, and the granulation of the spherical particle toner from which mean particle diameter was set to 7 micrometers was carried out.

[0105]To and the above-mentioned toner dispersed system to which the granulation of the particle toner was carried out in this way. What ground the zinc metal complex (Orient chemical industry company make, E-84) in mean particle diameter of 0.5 micrometer using the sand mill (red devil company make, paint conditioner) in the hyphydrogamy body, 0.5 weight sections of hydrophobic silica (the product made by Japanese Aerosil, R-974) with a particle diameter of 17 nm which 3 weight-section ***** pan was made to distribute in methanol to toner solid content 100 weight section were added.

[0106]And reduce further the agitating speed by the above-mentioned TK auto gay mixer, and. Raise

temperature at 80 °C and particle toner and each of above-mentioned particles are made to condense, In particular, particle diameter obtained adherence and the floc which made it condense until it carried out melting and particle diameter was set to 50 micrometers – about 1 mm, and dried this after that and from which particle diameter was set to 100 micrometers – about 2 mm on the surface of a not less than 3-micrometer particle for an ultrafine particle of 1 micrometer or less. [0107]And the floc made to condense in this way is supplied in the processing chamber 10 of the processing unit shown in drawing 1, and it was made to make the above-mentioned floc crack in this processing chamber 10.

[0108]In cracking floc with the above-mentioned processing unit, here, It is made for the peripheral speed of the tip part of the impeller 22 with the longest length of a shuttlecock among said impellers 22 provided in this processing chamber 10 to become [sec] in 35 m /, Rotate each impeller 22 with said axis of rotation 21, and crack the above-mentioned floc, and. The above 1st and the 2nd scratch and it is made to perform normal rotation and reversal for the dropping members 31 and 32 every 10 seconds to the hand of cut of the above-mentioned impeller 22, These scratch that the particles produced by the crack of such above-mentioned flocs scratch, rotate the dropping members 31 and 32 and according to the above-mentioned impeller 22 adhere to the wall 11 of the processing chamber 10, and it is made to prevent by the dropping members 31 and 32, Thus, it was made to crack applying the above-mentioned floc for 2 minutes in the processing chamber 10.

[0109]And pneumatic elutriation of the particles produced by cracking floc in this way was carried out, and the toner for electrostatic latent image development with which mean particle diameter was set to 6 micrometers was manufactured.

[0110](Comparative example 1) In cracking the floc manufactured like the above-mentioned Example 1 in this comparative example, a Henschel mixer is used, It cracked having applied the above-mentioned floc for 2 minutes with the peripheral speed of 35 m/sec with this Henschel mixer, pneumatic elutriation of the particles obtained by the crack of this floc was carried out, and the toner for electrostatic latent image development with which mean particle diameter was set to 6 micrometers was manufactured.

[0111](Example 2) In this example, 75 g of styrene, and 20 g of n-butyl methacrylate, The methacrylic acid 5g and 8 g of carbon black (Mitsubishi Kasei industrial company make, #2300), 3 g of 2,2'-azobis isobutylnitril was mixed with 1 g of charges of chromium complex salt printing (the Hodogaya chemical industry company make, eye ZENSU pyrone black TRH) by the sand stirrer, and the polymerization constituent was prepared.

[0112]And it is under [gum arabic solution / of 3% of concentration] setting this polymerization constituent. It agitated adjusting the number of rotations of the above-mentioned TK auto gay mixer using an agitator (special opportunity-ized industrial company make, TK auto gay mixer), so that mean particle diameter may be set to 3-10 micrometers, and the polymerization reaction of the above-mentioned polymerization constituent was carried out at the temperature of 60 °C for 6 hours.

[0113]Subsequently, the thing which ground the zinc metal complex (Orient chemical industry company make, E-84) in mean particle diameter of 0.5 micrometer using the sand mill (red devil company make, paint conditioner) to the toner dispersed system which carried out the polymerization reaction in this way in the hyphrogamy body, 0.5 weight sections of hydrophobic titanium oxide (the Degussa AG make, T-805) whose particle diameter which 3 weight-section ***** pan was made to distribute in methanol to toner solid content 100 weight section is 50 nm was added, and the polymerization reaction was terminated.

[0114]And this is filtered after rinsing what carried out the polymerization reaction as mentioned above, Dry the particles of the shape of an acquired cake at 80 °C for 5 hours using hot air drying equipment, and both above particles are made to condense, Adherence and the floc from which carried out melting, it is made to be set to 50 micrometers – about 1 mm, and average particle diameter was set to 100 micrometers – about 2 mm were obtained especially for an ultrafine particle of 1 micrometer or less on the surface of a not less than 3-micrometer particle.

[0115]Subsequently, pneumatic elutriation of the particles produced by cracking the floc obtained by carrying out in this way using the processing unit shown in drawing 1 like the case of the above-mentioned Example 1, and cracking in this way was carried out, and the toner for electrostatic latent

image development with which mean particle diameter was set to 5 micrometers was manufactured. [0116](Comparative example 2) In cracking the floc manufactured like the above-mentioned Example 2 in this comparative example, a Henschel mixer is used, It cracked having applied the above-mentioned floc for 2 minutes with the peripheral speed of 35 m/sec with this Henschel mixer, pneumatic elutriation of the particles obtained by the crack of this floc was carried out, and the toner for electrostatic latent image development with which mean particle diameter was set to 5 micrometers was manufactured.

[0117](Comparative example 3) In cracking the floc manufactured like the above-mentioned Example 1 in this comparative example, Put the above-mentioned floc on a high-speed flow, make it collide with the collision plate made from ceramics using an ultrasonic jet pulverizer (Japanese pneumatic industrial company make, lab jet), make it grind, and pneumatic elutriation of the particles obtained by this grinding is carried out, Mean particle diameter manufactured the toner for electrostatic latent image development set to 5 micrometers.

[0118]If in charge of measuring the mean particle diameter of each toner in the above-mentioned Examples 1 and 2 and the comparative examples 1-3, using the coulter counter TA-II type (made by a Coulter counter company), the relative gravimetric analysis classified by particle diameter is measured by a 50-micrometer aperture tube, and it asked for the mean particle diameter.

[0119]Here, it asked for the yield of each toner for electrostatic latent image development at the time of manufacturing the toner for electrostatic latent image development by the method of the above-mentioned Examples 1 and 2 and the comparative examples 1-3.

[0120]In asking for the yield of each of these toners for electrostatic latent image development, the particles before a crack are set to 100 and the yield of each toner for electrostatic latent image development after cracking and classifying in desired particle size distribution was measured.

[0121]As a result, in that yield, in the thing of Example 1, that yield had become [in / in that yield / the thing of 41 and the comparative example 3] 53 in the thing of 42 and the comparative example 2 in the thing of the comparative example 1 to that yield having been [that yield] 81 in the thing of 78 and Example 2.

[0122]When the toner for electrostatic latent image development was manufactured by the method of the example this invention so that clearly from this result, compared with the case where the toner for electrostatic latent image development is manufactured, the toner for electrostatic latent image development of the diameter of a granule was able to be manufactured with sufficient yield by the method of the comparative example.

[0123]Next, it was made to perform fogging evaluation of the picture at the time of investigating the electrification quantity distribution, respectively, and performing image formation using each toner for electrostatic latent image development about each toner for electrostatic latent image development manufactured by the method of the above-mentioned Examples 1 and 2 and the comparative examples 1-3.

[0124]As opposed to each toner 100 weight section for electrostatic latent image development which was manufactured here by the method of the above-mentioned Examples 1 and 2 and the comparative examples 1-3 in performing these evaluations, 0.2 weight sections, in addition the thing which carried out post-processing were used for colloidal silica (the product made by Japanese Aerosil, R-972), respectively.

[0125]As a career mixed with these toners for electrostatic latent image development, three kinds of careers C1-C3 manufactured below as were shown below were used.

[0126]As the career C1 here Polyester resin (Kao Corp. make, NE-1110) 100 weight section, Fully mix with a Henschel mixer and inorganic magnetic powder (TDK Corp. make, MFT-2) 600 weight section and the amount part of carbon black (Mitsubishi Kasei Corp. make, MA#8) duplexes are ground, Subsequently, melt kneading is carried out using the extrusion kneading machine set as 180 ** of cylinder parts, and 170 ** of cylinder head parts, After cooling and carrying out coarse grinding of this kneaded material, it pulverizes with a jet mill and the mean particle diameter further classified and obtained using the pneumatic elutriation machine used the binder type career set to 55 micrometers.

[0127]The coat of the surface of ferrite carrier cores (the Powdertech make, F-300) is carried out with thermosetting silicon resin, using a rolling flow tub (Okada elaborate company make, Spira Cota)

as the career C2, and the career with which mean particle diameter was set to 50 micrometers was used.

[0128]As the career C3, the career which carried out the polyethylene coat of the surface of ferrite carrier cores (the Powdertech make, F-300) with surface polymerization coating and with which mean particle diameter was set to 51 micrometers was used.

[0129]It is a micro track if in charge of measuring the particle diameter of these careers C1-C3. Model It was made to measure using 7995-10 SRA (made by Nikkiso Co., Ltd.).

[0130]And the developer which combined the above-mentioned careers C1-C3 as shown in the after-mentioned table 1 was used to each toner for electrostatic latent image development manufactured in the above-mentioned Examples 1 and 2 and the comparative examples 1-3.

[0131]In measuring electrification quantity distribution of each toner for electrostatic latent image development, here, The toner for electrostatic latent image development and a career are combined as shown in Table 1, Added 28g of careers to the toner 2g for electrostatic latent image development, respectively, and put these into a 50-cc poly bottle, respectively, it was made to rotate for 30 minutes at 120 rpm with rotary frame, and the developer using each toner for electrostatic latent image development was prepared.

[0132]And electrification quantity distribution of each toner for electrostatic latent image development in each developer was measured with the device shown in drawing 3 using each developer prepared in this way.

[0133]In measuring electrification quantity distribution of each toner for electrostatic latent image development in each developer here with the device shown in drawing 3, Each developer which measured 3g of each developer prepared as mentioned above, and measured it in this way with the precision balance, respectively was put so that it might become uniform on the whole surface of the conductive sleeve 1, respectively, and the number of rotations of the magnet roll 2 formed in this conductive sleeve 1 was set to 100 rpm.

[0134]And read the potential V_m in the cylindrical electrode 4 in the time of impressing 0-10 kV of bias voltage one by one, rotating the conductive sleeve 1 for 5 seconds, and stopping this conductive sleeve 1 from the bias power supply 3, and. The weight of each toner for electrostatic latent image development adhering to the cylindrical electrode 5 is measured with a precision balance, and the electrification quantity of each toner for electrostatic latent image development in each developer was calculated.

[0135]Subsequently, as shown in drawing 4 and drawing 5, while weight % of a toner is expressed with a vertical axis, The value of the electrification quantity of the toner which made electrification quantity of the toner logarithm, expressed with the horizontal axis, and was expressed with this horizontal axis divides the range of $1 - 10^2$ into 20 equally, and uses this one graduation as one channel, It graph-ized based on the weight and electrification quantity of each toner for electrostatic latent image development which measured weight % of the toner in each channel as mentioned above, and electrification quantity distribution of each toner for electrostatic latent image development in each developer prepared as mentioned above was searched for. Electrification quantity distribution of the toner for electrostatic latent image development at the time of using the toner for electrostatic latent image development which manufactured electrification quantity distribution of the toner for electrostatic latent image development at the time of using the toner for electrostatic latent image development manufactured in Example 1 in the comparative example 1 to drawing 5 was shown in drawing 4.

[0136]And based on electrification quantity distribution of each toner for electrostatic latent image development in each developer for which it asked as mentioned above, weight % of the toner in one channel asked for accumulated weight [of three channels] % sequentially from many things, and showed the result in the following table 1, respectively.

[0137]In evaluating the fogging in the formed picture, when image formation is performed, Each toner for electrostatic latent image development manufactured by the method of Examples 1 and 2 and the comparative examples 1-3 was combined as shown in each career and Table 1, it mixed so that the weight percentage of each toner for electrostatic latent image development and each career might be set to toner/career =5/95, respectively, and each developer was adjusted.

[0138]And it was used for the copying machine (the Minolta Camera Co., Ltd. make, EP-570) of

marketing of these developers, and *****-proof of 10,000 sheets was done using the chart whose black ratio is 6%, and fogging evaluation in the formed picture was performed, respectively.

[0139]It is x and the case where it was O, a fogging was conspicuous and there was a problem as an image noise here about the case in a picture where in carrying out fogging evaluation the toner fogging on a white picture is evaluated and a fogging does not pose a problem by macro-scopic evaluation was shown in the following table 1.

[0140]

[Table 1]

トナーの種類	キャリアの種類	累積重量%	かぶり評価
実施例 1	C 1	9 3	○
実施例 2	C 1	9 2	○
実施例 2	C 2	9 4	○
実施例 2	C 3	9 4	○
比較例 1	C 1	4 6	×
比較例 2	C 2	4 1	×
比較例 3	C 2	5 1	×

[0141]It compares, when the toner for electrostatic latent image development with which accumulated weight % in electrification quantity distribution of a toner was manufactured in the comparative examples 1-3 when the toner for electrostatic latent image development manufactured by the above-mentioned Examples 1 and 2 was used so that clearly from this result is used, and the gap is also remarkably high.

The electrostatic property of the toner was dramatically stable compared with the toner for electrostatic latent image development manufactured in the comparative examples 1-3.

[0142]When the toner for electrostatic latent image development manufactured by the above-mentioned Examples 1 and 2 was used, it did not say that the fogging in the formed picture became a problem like [at the time of using the toner for electrostatic latent image development manufactured in the comparative examples 1-3], and good image formation was able to be performed.

[0143]

[Effect of the Invention]In the manufacturing method of the toner for electrostatic latent image development which starts this invention as explained in full detail above, In cracking this aggregate, after making both the particle toner produced by making carry out the granulation of the toner composition which contains resin at least in a fluid medium condense, that particles adhere to the wall of a processing chamber at adhesion, preventing by an adhesion restraint means. Agitating the above-mentioned aggregate by an agitating means, and having cracked it in this processing chamber, a sake, By carrying out the granulation of the toner composition in a fluid medium first, the toner of the diameter of a granule comes to be obtained with sufficient yield, Having made it prevent that the particles etc. which the particle toner which became an infinite form by cracking the aggregate of the above-mentioned particle toner came to be obtained, and were further generated by crack adhere to the wall of the above-mentioned processing chamber A sake, It is fixed where the particles produced by crack are uniformly distributed on the surface of particle toner, and the yield of the toner after a crack also improves, and a still more uniform toner came to be obtained.

[0144]As a result, when the toner for electrostatic latent image development is manufactured by the

method concerning this invention, It has unevenness on the surface with the diameter of a granule, the electrostatic property etc. of the toner for electrostatic latent image development obtained by the ability of the toner for electrostatic latent image development excellent in electrostatic property or cleaning nature to produce now with sufficient yield are stabilized, and good image formation can be performed now.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-94045

(43)公開日 平成5年(1993)4月16日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

7144-2H

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数1(全16頁)

(21)出願番号 特願平3-280668

(22)出願日 平成3年(1991)9月30日

(71)出願人 000006079

ミノルタカメラ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72)発明者 安野 政裕

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 小林 誠

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 佐野 央一

大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪

国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

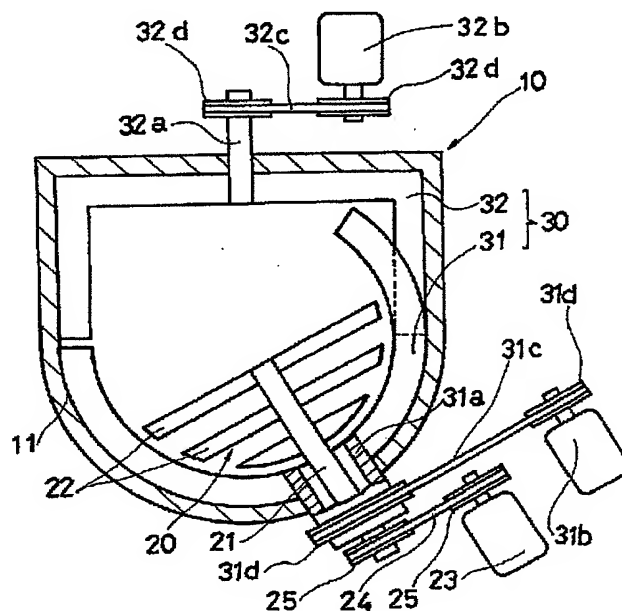
(74)代理人 弁理士 松川 克明

(54)【発明の名称】 静電潜像現像用トナーの製造方法

(57)【要約】

【目的】 少なくとも樹脂を含有するトナー組成物を液状媒体中で造粒させて静電潜像現像用トナーを製造するにあたり、小粒径で表面に凹凸を有するトナーを収率よく生産することができると共に、帯電安定性やクリーニング性等に優れた静電潜像現像用トナーが得られるようにする。

【構成】 少なくとも樹脂を含有するトナー組成物を液状媒体中で造粒させたトナー粒子相互を凝集させた後、処理室の内壁に粒子が付着するのを防止する付着抑制手段が設けられた処理室内において、この凝集物を上記付着抑制手段により処理室の内壁に粒子が付着するのを防止しながら、この処理室内に設けられた攪拌手段により攪拌して解砕するようにして静電潜像現像用トナーを製造するようにした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂を含有するトナー組成物を液状媒体中で造粒させたトナー粒子相互を凝集させた後、処理室内の内壁に粒子が付着するのを防止する付着抑制手段が設けられた処理室内において、この凝集物を上記付着抑制手段により処理室内の内壁に粒子が付着するのを防止しながら、この処理室内に設けられた攪拌手段により攪拌して解砕するようにしたことを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、複写機、プリンター等の画像形成装置において、静電潜像を現像するのに用いる静電潜像現像用トナーの製造方法に係り、特に、少なくとも樹脂を含有するトナー組成物を液状媒体中で造粒するようにした静電潜像現像用トナーの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より複写機、プリンター等の画像形成装置においては、感光体に形成された静電潜像を現像するにあたり、その現像剤として様々な静電潜像現像用トナーを使用していた。

【0003】そして、近年においては、上記のような画像形成装置において、形成される画像の高画質化が要望され、これに伴い現像に使用する静電潜像現像用トナーの小粒径化が活発に検討されるようになった。

【0004】ここで、従来においては、上記のような画像形成装置に使用する静電潜像現像用トナーを製造するにあたり、一般に熱可塑性樹脂中にカーボンブラック等の顔料や染料等の着色剤、荷電制御剤、ワックス等の各種の添加剤を加え、これらを加熱、溶融させて混練した後、この混練物を冷却し、適当な微粉碎装置によって粉碎し、その後、これを分級して適当な粒径になった静電潜像現像用トナーを製造するようにしていた。

【0005】しかし、このようにして静電潜像現像用トナーを製造するようにした場合、製造されたトナーの粒径のばらつきが大きく、上記のような小粒径のトナーを製造することが困難であり、その収率が著しく低下し、また製造時に発生する超微粉によってトナーの帯電安定性が劣化すると共に、現像後において感光体上に残存するトナーをクリーニングブレード等によって除去する際に、上記のような超微粉が感光体上に残留してクリーニング性が劣化し、形成される画像に悪影響を及ぼす等の数多くの問題があった。

【0006】このため、近年においては、例えば、特公昭36-10231号公報、特公昭43-10799号公報、特公昭51-14895号公報等々に示されるように、重合性モノマー、重合開始剤および着色剤等を成分とする重合組成物を、非溶媒系媒体中で懸濁重合させてトナーの造粒を行うようにした懸濁重合法や、特公昭3

8-2095号公報、特公昭61-28688号公報等に示されるように、適当な溶媒にトナーを構成する結着樹脂や着色剤等の添加剤を溶解或いは分散させ、この溶液を適当な非溶媒系媒体中で分散させて造粒を行うようにした懸濁造粒法等の湿式中で造粒させて静電潜像現像用トナーを製造する方法が見直されるようになった。

【0007】これは、上記のように非溶媒系媒体中で造粒させて静電潜像現像用トナーを製造するようにした場合、非溶媒系媒体中でトナーを造粒させる際の条件等を調整することによって、小粒径の静電潜像現像用トナーを比較的容易に効率良く製造することのできるためである。

【0008】しかし、このように非溶媒系媒体中で造粒させて静電潜像現像用トナーを製造するようにした場合、製造されたトナーが真球に近い形状になり、また着色剤や荷電制御剤等の添加剤がうまく分散されず、これらの添加剤の分散が不均一になり、このため製造されたトナーの摩擦帯電特性が悪く、安定した帯電性が得られず、特に高温高湿の条件下においては十分な帯電が行われなくなり、この結果、逆荷電性トナーや飛散トナーが生じ、これにより形成される画像に汚れやかぶりが発生するという問題があった。

【0009】また、上記のように製造されたトナーの形状が真球に近く、転がりやすくなっているため、現像後において感光体上に残存するトナーをクリーニングブレード等によって除去する際に、このトナーがクリーニングブレードと感光体表面との間をすり抜けてしまい、感光体の表面からトナーを充分に除去することができず、クリーニング性が劣化し、形成される画像に悪影響を及ぼす等の問題もあった。

【0010】そこで、従来においても、上記のように湿式中で造粒させて製造される静電潜像現像用トナーにおける上記のような問題を解決するために研究開発が行われ、例えば、特開平2-273757号公報に示されるように、懸濁重合によって造粒された着色球状微粒子相互を融着させてブロック状物にした後、このブロック状物を超音波ジェット粉碎機等を用いて粉碎させてトナーを製造するようにしたものが開発された。

【0011】ここで、特開平2-273757号公報に示されるようにして静電潜像現像用トナーを製造した場合、得られたトナーの表面に凹凸が形成され、湿式中で造粒させて製造するようにした静電潜像現像用トナーのクリーニング性等が改善されるようになった。

【0012】しかし、上記のように着色球状微粒子相互を融着させたブロック状物を超音波ジェット粉碎機やヘンシェルミキサー等を用いて粉碎させた場合、ブロック状物の粉碎がうまく行われず、得られたトナーの粒径にばらつきが生じて、小粒径のトナーの生産効率及びその収率が低下すると共に、粉碎時に超微粉等が発生し、この超微粉等によってトナーの帯電安定性等が劣化すると

という問題が生じた。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、複写機、プリンター等の画像形成装置において、静電潜像を現像するのに用いる静電潜像現像用トナーを製造する場合における上記のような様々な問題を解決することを課題とするものであり、特に、液状媒体中で造粒させて小粒径の静電潜像現像用トナーを製造する場合における上記のような問題を解決することを課題とするものである。

【0014】すなわち、この発明においては、少なくとも樹脂を含有するトナー組成物を液状媒体中で造粒させて静電潜像現像用トナーを製造するにあたり、小粒径のトナーを効率良く生産でき、小粒径のトナーの収率が向上すると共に、帯電安定性等に優れた静電潜像現像用トナーが得られるようにすることを課題とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】この発明においては、静電潜像現像用トナーを製造するにあたり、上記のような課題を解決するため、少なくとも樹脂を含有するトナー組成物を液状媒体中で造粒させたトナー粒子相互を凝集させた後、処理室の内壁に粒子が付着するのを防止する付着抑制手段が設けられた処理室内において、この凝集物を上記付着抑制手段により処理室の内壁に粒子が付着するのを防止しながら、この処理室内に設けられた攪拌手段により攪拌して解砕するようにしたのである。

【0016】ここで、少なくとも樹脂を含有するトナー組成物を液状媒体中で造粒させてトナー粒子を得るにあたっては、前記のように非溶媒系媒体中で造粒させようになった湿式造粒法として公知の何れの方法も使用することができ、懸濁重合法や乳化重合法等の重合過程を含むものであっても、懸濁造粒法等の重合過程を伴わない造粒法であってもよい。

【0017】ここで、懸濁重合法による場合は、一般に樹脂成分を形成し得る重合性モノマーと、重合開始剤と、着色剤等のその他の添加剤とを成分とする重合組成物を水系媒体中に懸濁して重合させて造粒を行うようにする。

【0018】また、乳化重合法による場合は、一般的な乳化重合によると粒径分布は良好であるが極めて微小な粒子しか得られなくなるため、シード重合法として知られる方法を用いることが好ましい。すなわち、重合性モノマーの一部と重合開始剤とを、水系媒体或いは乳化剤を添加してなる水系媒体中に加えて攪拌乳化し、その後、上記重合性モノマーの残部を徐々に滴下して微小な粒子を得、この粒子を種として重合性モノマー液滴中で重合を行うようにすることが好ましい。なお、この場合、着色剤等の添加剤を含む重合性モノマー液滴中で重合を行うようにしてもよい。

【0019】また、その他の重合過程を含む湿式造粒法

として公知のソープフリー乳化重合法、マイクロカプセル法（界面重合法、*in situ*重合法等）、非水分散重合法等によってトナー粒子を造粒させるようにしてもよい。

【0020】一方、重合過程を伴わない懸濁造粒法による場合には、樹脂成分に着色剤等の添加剤を配合して溶融または適当な有機溶媒中に溶解、分散させ、これを水系媒体中に懸濁してトナー粒子を造粒させるようにする。

【0021】なお、上記のような各造粒法において用いられる液状媒体は、トナー組成中に含有される樹脂或いは重合性モノマー等の種類によっても左右されるが、一般的には以下のようなものを使用することができる。

【0022】ここで、重合過程を含む造粒法のうち、懸濁重合法、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、マイクロカプセル法等においては、水および水と有機溶剤との混合物を用いることができる。なお、ここで用いる有機溶剤は、水と親和性の高いものであればどのようなものであってもよく、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類等を用いることができ、これらを一種またはそれ以上混合させて用いるようにしてもよい。

【0023】また、重合過程を含む造粒法のうち非水分散重合法において用いられる液状媒体としては、使用するモノマーに対して溶解性を示すが、生成する重合体に対しては溶解性を示さない有機溶剤であれば何れでもよい。

【0024】そして、このような有機溶剤としては、上記の有機溶剤に加え、例えば、ペンタン、ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素、キシレン、ベンゼン、トルエンおよびその他のアルキルベンゼン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素、さらにはケトン、エステル系の各種有機溶剤等を用いることができ、これらの有機溶剤を一種または2種以上混合させ、或いはさらに水と混合させて用いるようにしてもよく、樹脂成分に応じて適宜選択して用いるようにする。

【0025】また、重合過程を伴わない造粒法においては、トナー粒子に用いる樹脂を溶解しない液状媒体であればどのようなものであってもよく、例えば、上記のような有機溶剤、水／有機溶剤混合物さらには水等が用いられる。なお、上記有機溶剤は一種またはそれ以上混合させて用いるようにしてもよい。

【0026】そして、上記のような液状媒体を用いて湿式中でトナー粒子を造粒させるにあたっては、通常その平均粒径が1～15 μ mになるようにし、好ましくは2～10 μ mになるようにする。なお、このように湿式中でトナー粒子を造粒させると、平均粒径 $\pm 25\%$ の範囲

5

内に、トナー芯粒子が30%以上含まれるような粒径分布の揃ったものの調整が容易になる。

【0027】また、上記のようにしてトナー粒子を造粒するのに使用する樹脂としては、一般にトナーを製造する場合において、従来より結着樹脂として用いられているものであればどのようなものであってもよく、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ブタジエン系樹脂等の熱可塑性樹脂、或いは尿素樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、さらにはこれらの共重合体、ブロック重合体、グラフト重合体およびポリマーブレンド等を用いることができる。なお、上記樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂のような完全なポリマーの状態にあるものに限られず、熱硬化性樹脂におけるようなオリゴマーまたはプレポリマー、架橋剤等を含んだものを用いることも可能である。

【0028】また、この発明において高速システムに使用する静電荷像現像用トナーを製造する場合には、トナーを転写紙等に短時間で定着させたり、定着ローラからの分離性を向上させる必要があるため、トナー芯粒子を構成する樹脂として、スチレン系モノマー、(メタ)アクリル系モノマー、(メタ)アクリレート系モノマーから合成されるホモポリマー或いは共重合系ポリマー、またはポリエステル系樹脂を用いることが好ましい。

【0029】そして、このような樹脂においては、その数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w が、 $1000 \leq M_n \leq 10000$ 、 $20 \leq M_w/M_n \leq 70$ であり、さらに数平均分子量 M_n については、 $2,000 \leq M_n \leq 7,000$ のものを使用することが望ましい。

【0030】また、この静電荷像現像用トナーをオイルレス定着用トナーとして用いる場合には、トナー粒子を構成する樹脂にガラス転移点が $55 \sim 80^\circ\text{C}$ 、軟化点が $80 \sim 150^\circ\text{C}$ で、さらに5~20重量%のゲル化成分が含有されているものを用いることが望ましい。

【0031】さらに、この発明においてフルカラー用の透光性カラートナーを製造する場合には、トナー粒子を構成する樹脂にポリエステル系樹脂を用いるようにすることが好ましい。

【0032】ここで、透光性カラートナーにおけるトナー粒子を構成するポリエステル樹脂としては、ガラス転移温度が $55 \sim 70^\circ\text{C}$ 、軟化点が $80 \sim 150^\circ\text{C}$ で、その数平均分子量 M_n が $2000 \sim 15000$ 、分子量分布(M_w/M_n)が3以下の線状ポリエステルを用いることが望ましい。

【0033】また、上記の線状ポリエステル樹脂にジイソシアネートを反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステルも用いることができる。

【0034】ここで、この線状ウレタン変性ポリエステ

6

ルとしては、ジカルボン酸とジオールからなり、数平均分子量 M_n が $2000 \sim 15000$ 、酸化が5以下で実質的に末端基が水酸基からなる線状ポリエステル樹脂1モルに対して、0.3~0.95モルのジイソシアネートを反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステル樹脂であって、この樹脂のガラス転移温度が $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 、酸化が5以下であるものを主成分とするものを用いるようにする。

【0035】さらに、上記の線状ポリエステルにスチレン系、アクリル系、アミノアクリル系モノマー等をグラフト、ブロック重合等の方法によって変性し、上記線状ウレタン変性ポリエステルと同様のガラス転移温度、軟化点、分子量特性を有するものも好適に用いることができる。

【0036】また、この発明においてトナー粒子を得るのに使用する上記のような各樹脂に用いられる具体的なモノマーとしては、以下に挙げるようなものを使用することができる。

【0037】先ず、ビニル系モノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレンおよびその誘導体を使用することができる。

【0038】また、他のビニル系モノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン系不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどの(メタ)アクリル酸誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル

7

などのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロベニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類等を用いることができる。

【0039】また、アミド樹脂を得るモノマーにおいては、例えば、カプロラクタム、さらに二塩基性酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、セバチン酸、チオグリコール酸などを
10 用いることができ、ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジアミノエチルエーテル、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノブタンなどを用いることができる。

【0040】また、ウレタン樹脂を得るモノマーにおいては、ジイソシアネート類として、p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1, 4-
20 テトラメチレンジイソシアネートなどを用いることができ、グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを用いることができる。

【0041】また、尿素樹脂を得るモノマーにおいては、ジイソシアネート類として、p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1, 4-
テトラメチレンジイソシアネートなどを用いることができ、ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジアミノエチルエーテル、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 4-
30 ジアミノブタンなどを用いることができる。

【0042】また、エポキシ樹脂を得るモノマーにおいては、アミン類として、エチルアミン、ブチルアミン、
エチレンジアミン、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 4-
40 ジアミノブタン、モノエタノールアミンなどを用いることができ、ジエポキシ類としては、ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテルなどを用いることができる。

【0043】また、ポリエステル系樹脂を得るモノマーにおいては、ポリオール成分として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、
1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリ
50 コール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-ビス(2-ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレ化ビスフェノールA等を用いることができ、多塩基酸成分としては、マレイン酸、フマル

8

酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸などの不飽和カルボン酸類、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、マロン酸、セバチン酸、1, 2, 4-
シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシ-2-メチル-2-メチルカルボキシプロパン、テトラ(メチルカルボキシ)メタンなどの飽和カルボン酸類等を用いることができ、さらにこれらの酸無水物や低級アルコールとのエステルなどを用いることもでき、具体的には、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、ジメチルテレフタレートなどを用いることができる。

【0044】なお、この発明において使用する上記のポリエステル系樹脂は、上記のようなポリオール成分と多塩基酸成分とをそれぞれ1種ずつ組み合わせて重合したものに限られず、それぞれ複数種ずつ用いて重合したものであってもよく、特に、多塩基酸成分としては、不飽和カルボン酸と飽和カルボン酸、或いはポリカルボン酸とポリカルボン酸無水物を組み合わせることが多く行われる。

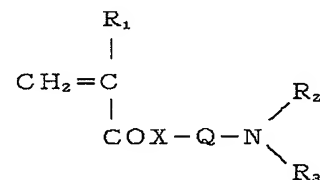
【0045】また、この発明においてトナー粒子に用いる樹脂として、極性基が導入された合成樹脂を用いると、この合成樹脂自体が帯電制御の働きを行うため、トナー粒子中に含有させ或いはトナー粒子の表面に付着させる荷電制御剤の量を少なくしても所望の帯電性を付与することが可能となる。

【0046】そして、上記のようにトナー粒子に用いる極性基が導入された合成樹脂としては、含窒素極性官能基或いはフッ素を有するモノマー成分の重合体、前述したモノマーと含窒素極性官能基或いはフッ素を有するモノマー成分との共重合体、前述したモノマーを重合させた重合体と含窒素極性官能基或いはフッ素を有するモノマー成分の重合体とのポリマーブレンド等がある。

【0047】ここで、上記の含窒素極性官能基は正荷電制御に有効であり、含窒素極性官能基を有するモノマーとしては、下記の一般式(化1)で表されるアミノ(メタ)アクリル系モノマーを用いることができる。

【0048】

【化1】



【0049】なお、上記の一般式(化1)中において、 R_1 は水素またはメチル基、 R_2 および R_3 は水素または炭素数1~20のアルキル基、 X は酸素原子または窒素原子、 Q はアルキレン基またはアリレン基を示す。

【0050】そして、一般式(化1)に示されるアミノ(メタ)アクリル系モノマーの具体的なものとしては、例えば、 N 、 N -ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、 N 、 N -ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、 N 、 N -ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、 N 、 N -ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、 p - N -ラウリルアミノフェニル(メタ)アクリレート、 p - N 、 N -ジメチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、 p - N -ステアリルアミノフェニル(メタ)アクリレート、 p - N 、 N -ジメチルアミノペンジル(メタ)アクリレート、 N 、 N -ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、 N 、 N -ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられるが、特にこれらのものに制限されるものではない。

【0051】一方、上記のフッ素原子は負荷電制御に有効であり、フッ素含有モノマーとしては、例えば、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロアミルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート等のフルオロアルキル(メタ)アクリレートを好ましく使用することができ、またこれ以外に、トリフルオロクロロエチレン、フッ化ビニリデン、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、トリフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレン等を使用することも可能であるが、特にこれらのものに制限されるものではない。

【0052】また、この発明において静電潜像現像用トナーを製造するにあたっては、上記のようにしてトナー粒子を得る段階において、前記のような樹脂の他に着色剤、荷電制御剤、オフセット防止剤等の添加剤を加えるようにしても、また上記のようにしてトナー粒子を得た後、このトナー粒子にこれらの添加剤を加えるようにしてもよい。

【0053】ここで、この発明において静電潜像現像用トナーを製造するのに使用する着色剤としては、以下に示すような有機もしくは無機の各種、各色の顔料や染料を用いることができる。

【0054】まず、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイトなどを使用することができる。

【0055】また、黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、バンザーイエローG、バン

ザーイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどを使用することができる。

【0056】また、橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKなどを使用することができる。

【0057】また、赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどを使用することができる。

【0058】また、紫色顔料としては、マンガン紫、ファストバイオレットB、ネチルバイオレットレーキなどを使用することができる。

【0059】また、青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどを使用することができる。

【0060】また、緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどを使用することができる。

【0061】また、白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などを使用することができる。

【0062】また、体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレイ、シリカ、ホワイต์カーボン、タルク、アルミナホワイต์などを使用することができる。

【0063】また、塩基性、酸性、分散及び直接染料などの各種染料としては、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリブルーなどを使用することができる。

【0064】なお、これらの着色剤を用いるにあたっては、これらの着色剤を単独であるいは複数組合わせて用いることもできる。

【0065】そして、これらの着色剤を用いて静電潜像現像用トナーを製造する場合、加える着色剤の量が多くなりすぎると、トナーの定着性が低下する一方、着色剤の量が少なすぎると、所望の画像濃度が得られなくなるため、トナー中における樹脂100重量部に対して、これらの着色剤の量が1~20重量部、好ましくは2~10重量部になるようにする。

11

【0066】また、この発明において、透光性カラートナーを製造する場合においては、その着色剤として以下に示すような各種、各色の顔料や染料からなる着色剤を用いることができる。

【0067】ここで、透光性カラートナーに用いる黄色顔料としては、C. I. 10316 (ナフトールイエローS)、C. I. 11710 (ハンザイエロー10G)、C. I. 11660 (ハンザイエロー5G)、C. I. 11670 (ハンザイエロー3G)、C. I. 11680 (ハンザイエローG)、C. I. 11730 (ハンザイエローGR)、C. I. 11735 (ハンザイエローA)、C. I. 11740 (ハンザイエローRN)、C. I. 12710 (ハンザイエローR)、C. I. 12720 (ピグメントイエローL)、C. I. 21090 (ベンジジンイエロー)、C. I. 21095 (ベンジジンイエローG)、C. I. 21100 (ベンジジンイエローGR)、C. I. 20040 (パーマネントイエローNCG)、C. I. 21220 (バルカンファストイエロー5)、C. I. 21135 (バルカンファストイエローR) などを使用することができる。

【0068】また、透光性カラートナー用の赤色顔料としては、C. I. 12055 (スターリンI)、C. I. 12075 (パーマネントオレンジ)、C. I. 12175 (リソールファストオレンジ3GL)、C. I. 12305 (パーマネントオレンジGTR)、C. I. 11725 (ハンザイエロー3R)、C. I. 21165 (バルカンファストオレンジGG)、C. I. 21110 (ベンジジンオレンジG)、C. I. 12120 (パーマネントレッド4R)、C. I. 1270 (パラレッド)、C. I. 12085 (ファイヤーレッド)、C. I. 12315 (ブリリアントファストスカレット)、C. I. 12310 (パーマネントレッドF2R)、C. I. 12335 (パーマネントレッドF4R)、C. I. 12440 (パーマネントレッドFRL)、C. I. 12460 (パーマネントレッドFRL)、C. I. 12420 (パーマネントレッドF4RH)、C. I. 12450 (ライトファストレッドトナーB)、C. I. 12490 (パーマネントカーミンFB)、C. I. 15850 (ブリリアントカーミン6B) などを使用することができる。

【0069】また、透光性カラートナー用の青色顔料としては、C. I. 74100 (無金属フタロシアニンブルー)、C. I. 74160 (フタロシアニンブルー)、C. I. 74180 (ファストスカイブルー) などを使用することができる。

【0070】なお、これらの透光性カラートナー用の着色剤を用いる場合も、通常の着色剤の場合と同様に単独であるいは複数個組合わせて用いることができ、またその添加量が多くなりすぎると、トナーの定着性や透光性が低下する一方、着色剤の量が少なすぎると、所望の画

12

像濃度が得られなくなるため、トナー中における樹脂100重量部に対して、これらの着色剤の量が通常1~10重量部、好ましくは2~5重量部になるようにする。

【0071】また、この発明において静電潜像現像用トナーを製造するのにオフセット防止剤を加えるにあたっては、オフセット防止剤として、各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいは酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスが好適に用いられる。

【0072】また、この発明において静電潜像現像用トナーを製造するにあたって荷電制御剤を加える場合、正荷電制御剤としては、例えば、アジン化合物ニグロシンベースEX、ボントロンN-01, 02, 04, 05, 07, 09, 10, 13 (オリエント化学工業社製)、オイルブラック (中央合成化学社製)、第4級アンモニウム塩P-51、ポリアミン化合物P-52、スーダグチーフシュバルツBB (ソルベントブラック3:C. I. No. 26150)、フェトシュバルツHBN (C. I. No. 26150)、ブリリアントスピリッツシュバルツTN (ファルベンファブリケン・バイヤ社製)、さらにアルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、イミダゾール化合物等を使用することができる一方、負荷電制御剤としては、例えば、クロム錯塩型アゾ染料S-32, 33, 34, 35, 37, 38, 40, 44 (オリエント化学工業社製)、アイゼンスピロブラックTRH, BHH (保土ケ谷化学社製)、カヤセットブラックT-22, 004 (日本化薬社製)、銅フタロシアニン系染料S-39 (オリエント化学工業社製)、クロム錯塩E-81, 82 (オリエント化学工業社製)、亜鉛錯塩E-84 (オリエント化学工業社製)、アルミニウム錯塩E-86 (オリエント化学工業社製) 等を使用することができる。

【0073】なお、これらの荷電制御剤を加えるにあたり、その量が多くなりすぎると、トナーの帯電量が不安定になると共に、トナーの定着性が低下する一方、その量が少なすぎると、所望の帯電量が得られなくなるため、トナー中における樹脂100重量部に対して、これらの荷電制御剤の量が通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部になるようにする。

【0074】また、この発明において静電潜像現像用トナーを製造するにあたり、流動化剤を加える場合には、その流動化剤として、例えば、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、フッ化マグネシウム等を単独あるいは組み合わせて用いることができる。

【0075】また、この発明において静電潜像現像用トナーとして磁性トナーを得る場合には、マグネタイト、γ-ヘマタイト、各種フェライト等の磁性体を添加させるようにする。

【0076】さらに、この発明においては、静電潜像現

像用トナーを製造するにあたって、流動性、荷電性、クリーニング性等のトナー特性を向上させる目的で、上記のような添加剤以外のものを添加させることも可能であり、例えば、有機微粒子としては、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法、気相法等により造粒したスチレン系、(メタ)アクリル系、オレフィン系、含フッ素系、含窒素(メタ)アクリル系、シリコン、ベンゾグアナミン、メラミン、エポキシ等の各種の有機微粒子を用いることができ、また無機微粒子としては、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化タングステン、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化カルシウム、ダイヤモンドカーボンランダム等の各種の炭化物；窒化ホウ素、窒化チタン、窒化ジルコニウム等の各種の窒化物；ホウ化ジルコニウム等のホウ化物；酸化鉄、酸化クロム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化銅、コロイダルシリカ等の各種の酸化物；二硫化モリブデン等の硫化物；フッ化マグネシウム、フッ化炭素等のフッ化物；ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム等の各種の金属石鹸；滑石、ベントナイト等の各種の非磁性無機微粒子を使用することができる。なお、これらの微粒子を添加させるにあたっては、耐湿安定性を図る上から、疎水化処理して用いるようにすることが望ましい。

【0077】次に、この発明においては、前記のようにして得たトナー粒子相互及び必要に応じて添加させる上記のような添加剤をトナー粒子と一緒に凝集させるようにした。

【0078】ここで、この発明においてトナー粒子相互を凝集させるとは、個々のトナー粒子の表面を溶融、溶解ないしは膨潤させることによって、造粒されたトナー粒子の状態をある程度維持させたままの状態トナー粒子相互に融着させ、比較的弱い外力によってトナー粒子相互がその接合部から解離されるような状態をいい、トナー粒子相互がほぼ完全に溶融して一体化しているような状態は含まれないものである。

【0079】また、上記のようにトナー粒子相互を凝集させるにあたっては、その凝集物の粒径が製造しようとするトナーの平均粒径の100～5000倍の粒径になるようにすることが好ましい。すなわち、このように凝集物の粒径が製造しようとするトナーの平均粒径の100～5000倍の粒径になるようにすると、この凝集物を解砕してトナーを製造する際に、凝集物を所望の粒径に効率良く解砕できるようになる。

【0080】そして、上記のようにトナー粒子相互及び必要に応じて添加させた添加剤をトナー粒子と一緒に凝集させるにあたっては、以下に示すような幾つかの方法を用いることができる。

【0081】ここで、前記のように造粒されたトナー粒子を乾燥させる前の段階においては、例えば、トナー粒子を造粒させた状態で上記液状媒体を適当な温度(例えば、トナー粒子に含まれる樹脂のガラス転移温度 T_g 以上でかつ液状媒体の沸点以下の温度)に加熱し、これによってトナー粒子相互を凝集させる方法、乾燥させる前の状態でトナー粒子に含まれる樹脂に対して溶解性または膨潤性を示す非水溶剤を含有する溶液によってトナー粒子相互を凝集させる方法、トナー粒子を乾燥させるにあたり、その温度や圧力を一般的な乾燥条件よりもある程度高い条件で乾燥を行ってトナー粒子相互を凝集させる方法、トナー粒子を乾燥させるにあたってトナー粒子に含まれる樹脂に対して溶解性または膨潤性を示す非水溶剤を含有する溶液によってトナー粒子相互を凝集させながら乾燥させる方法等があり、またこれらの方法を組み合わせることも可能である。

【0082】また、前記のように造粒させたトナー粒子を乾燥させた後で、トナー粒子相互を凝集させるにあたっては、トナー粒子を適当な温度(トナー粒子に含まれる樹脂のガラス転移温度 T_g 以上でかつ軟化温度 $T_m+60^\circ\text{C}$ 以下の温度)に加熱してトナー相互を凝集させる方法、トナー粒子に含まれる樹脂に対して溶解性または膨潤性を示す非水溶剤を含有する溶液により乾燥されたトナー粒子相互を凝集させた後、これを再度乾燥させる方法等があり、またこれらの方法を組み合わせることも可能である。

【0083】そして、上記のような処理を行い、トナー粒子の表面部分を溶融、溶解ないしは膨潤させ、トナー粒子相互を接合させて凝集させた場合、一般にトナー粒子相互の結合力は、その粒子の粒径によってある程度左右され、その粒径が小さいほど大きくなる傾向がある。

【0084】このため、造粒されたトナー粒子の主たる粒径範囲においては、トナー粒子相互の結合力が比較的弱く、小さな外力によって凝集されたトナー粒子相互がその結合部分において解砕されるようになる一方、一般に粒径の小さい前記の添加剤はトナー粒子に充分に結合され、小さな外力ではトナー粒子から解離することが少なくなる。

【0085】なお、トナー粒子の乾燥処理は、上記のように凝集処理の後、凝集処理と同時に、或いは凝集処理の前に行われ、熱風乾燥機、スプレードライヤー等の従来用いられているような一般的な乾燥装置を用いて行うようにし、特に凝集処理と同時に乾燥処理を行う場合には、媒体流動乾燥装置(例えば、奈良機械製作所社製、MSD)、湿式表面改質装置(例えば、日清エンジニアリング社製、デイスパーコート)等の装置を好適に使用できる。

【0086】次に、上記のようにして得られた凝集物を処理室内に設けられた付着抑制手段によって処理室の内壁に粒子が付着するのを抑制しながら、攪拌手段により

処理室内で攪拌して解砕するにあたっては、図1や図2に示すような処理装置を用いることができる。

【0087】ここで、図1に示す処理装置においては、上記のようにトナー粒子相互を凝集させた凝集物を解砕させる処理室10の下部を半球状に、その上部を円筒状に形成し、また、この処理室10内において上記の凝集物を攪拌して解砕させる攪拌手段20としては、回転軸21に複数の攪拌羽根22が設けられたものを用い、この回転軸21を処理室10の半球状になった下部から所要角度傾斜させて処理室10内に延出させ、回転軸21に設けられた上記攪拌羽根22が処理室10内において所要角度傾斜するようにした。

【0088】そして、上記処理室10内において攪拌手段20により凝集物を攪拌して解砕させるにあたっては、ベルト24とプーリー25を介してモータ23により上記回転軸21を回転させて、上記攪拌羽根22を処理室10内において所要角度傾斜した状態で回転させ、この攪拌羽根22により上記の凝集物を攪拌して解砕させるようにした。

【0089】また、この処理装置においては、上記の凝集物の解砕によって生じたトナー粒子や微粒子等が処理室10の内壁11に付着するのを抑制する付着抑制手段30として、上記攪拌手段20の回転軸21を挿通させた円筒状の回転軸31aに、上記処理室10下部の内部形状に対応した円弧状になった第1の掻き落とし部材31を取り付け、この第1の掻き落とし部材31を半球状になった処理室10下部の内壁11に密接させると共に、処理室10の上部から処理室10内に延出させた回転軸32aに、処理室10上部の内部形状に対応した溝形状になった第2の掻き落とし部材32を取り付け、この第2の掻き落とし部材32を円筒状になった処理室10上部の内壁11に密接させるようにした。

【0090】そして、上記第1の掻き落とし部材31が取り付けられた回転軸31aをモータ31bによりベルト31cとプーリー31dを介して回転させて、第1の掻き落とし部材31を処理室10下部の内壁11に密接させるようにして回転させると共に、上記第2の掻き落とし部材32が取り付けられた回転軸32aをモータ32bによりベルト32cとプーリー32dを介して回転させて、第2の掻き落とし部材32を処理室10上部の内壁11に密接させるようにして回転させ、凝集物の解砕によって生じたトナー粒子や微粒子等が処理室10の内壁11に付着するのをこの第1及び第2の各掻き落とし部材31、32によって処理室10の内壁11から掻き落とすようにした。

【0091】このように処理室内において凝集物を上記攪拌手段20の攪拌羽根22によって攪拌して解砕すると共に、この解砕によって生じたトナー粒子や微粒子等が処理室10の下部および上部の内壁11に付着するのを上記第1および第2の各掻き落とし部材31、32に

よって掻き落とすようにすると、解砕によって発生した微粒子とトナー粒子とが十分に混合されて、微粒子がトナー粒子の表面に均一に分散された状態で固定化されるようになった。

【0092】なお、この処理装置においては、上記のように攪拌羽根22を処理室10内において所要角度傾斜した状態で回転させるようにしたため、この攪拌羽根22によって解砕されたトナー粒子に加わるストレスも少なくなった。

10 【0093】また、図2に示す処理装置も、上記の図1に示す処理装置と略同様のものであるが、この処理装置においては、トナー粒子相互を凝集させた凝集物を解砕させる処理室10を球状に形成し、この処理室10自体が自由に傾斜できるようにした。

【0094】また、この処理装置においては、処理室10の内壁11に凝集物の解砕によって生じた微粒子やトナー粒子が付着するのを抑制する付着抑制手段30として、攪拌手段20の回転軸21を挿通させた円筒状の回転軸33aに、上記処理室10の内部形状に対応したリング形状になった掻き落とし部材33を取り付け、この掻き落とし部材33を処理室10の内壁11に密接させるようにした。

30 【0095】そして、この処理装置においても、上記掻き落とし部材33が取り付けられた回転軸33aをモータ33bによりベルト33cとプーリー33dを介して回転させて、この掻き落とし部材33を処理室10の内壁11に密接した状態で回転させ、凝集物の解砕によって生じた微粒子やトナー粒子が処理室10の内壁11に付着するのをこの掻き落とし部材33によって抑制するようにした。

【0096】ここで、上記図1及び図2に示す各処理装置を使用して凝集物を解砕するにあたっては、一般に上記処理室10の温度を5～60℃、処理時間を0.5～20分間、各攪拌羽根22の先端部の周速を10～100m/secの範囲になるようにすると共に、この処理室10の内圧を1～2気圧程度にして処理することが好ましい。

40 【0097】なお、図1及び図2に示す各処理装置においては、凝集物の解砕によって生じた微粒子やトナー粒子が処理室10の内壁11に付着するのを抑制する付着抑制手段30として、上記のような各掻き落とし部材31、32、33を設けるようにしたが、この付着抑制手段30は特に上記のようなものに限定されず、例えば、処理室10の内壁11を振動させて、表面処理用の微粒子やトナー粒子が処理室10の内壁11に付着するのを抑制する超音波振動機等を付着抑制手段30として用いるようにすることも可能である。

【0098】

50 【作用】この発明においては、静電潜像現像用トナーを製造するにあたり、少なくとも樹脂を含有するトナー組

成物を液状媒体中で造粒させてトナー粒子を得るようにしたため、小粒径のトナー粒子が効率良く得られ、その収率が高くなる。

【0099】また、この発明においては、上記のようにして造粒されたトナー粒子相互を凝集させた後、この凝集物を解砕してトナーを得るようにしたため、得られたトナーは不定形のものとなり、摩擦帯電性やクリーニング性に優れた静電潜像現像用トナーが得られるようになる。

【0100】さらに、この発明においては、上記のようにトナー粒子相互が凝集された凝集物を解砕するにあたり、処理室内の内壁に粒子が付着するのを防止する付着抑制手段が設けられた処理室内において、この凝集物を処理室内に設けられた撹拌手段により撹拌して解砕すると共に、この解砕によって生じたトナー粒子や微粒子等が処理室内の内壁に付着するのを上記付着抑制手段によって防止するようにしたため、凝集物を解砕した際に微粒子が発生したとしても、この微粒子が上記付着抑制手段によって処理室内の内壁から掻き落とされてトナー粒子と充分に混合され、トナー粒子の表面に均一に分散された状態で固定化されるようになり、トナーの収率が向上すると共に、解砕の際に発生した微粒子によってトナーの帯電性等が劣化するという事もなくなくなる。

【0101】

【実施例】以下、この発明の実施例に係る静電潜像現像用トナーの製造方法について具体的に説明すると共に、この発明の実施例の方法によって製造された静電潜像現像用トナーを比較例の方法によって製造された静電潜像現像用トナーと比較し、この発明の実施例に係る方法によって製造された静電潜像現像用トナーが優れていることを明らかにする。

【0102】（実施例1）この実施例においては、ポリエステル樹脂（花王社製、NE-382）100gを塩化メチレン／トルエン（8／2）の混合溶剤400gに溶解させ、この溶液にフタロシアニン顔料5gを加え、これをボールミル中で3時間混合して分散させ、均一に混合された分散液を調整した。

【0103】次に、分散安定剤としてメチルセルロース（ダウケミカル社製、メトセルK35LV）4%溶液60gと、ジオクチルスルホサクシネートソーダ（日光ケミカル社製、ニッコールOTP75）1%溶液5gと、ヘキサメタリン酸ソーダ（和光純薬社製）0.5gとをイオン交換水1000gに溶解させた水溶液中において、上記の分散液を撹拌機（特殊機化工業社製、TKオートホモミキサー）を用いて撹拌し懸濁させた。なお、このように分散液を懸濁させるにあたっては、上記TKオートホモミキサーの回転数を調整し、上記分散液が平均粒径3～10 μ mの液滴を形成するようにさせた。

【0104】その後、上記TKオートホモミキサーによる撹拌速度を低下させ、温度60℃で5時間かけて上記

塩化メチレン／トルエンの混合溶媒を除去し、平均粒径が7 μ mになった球状のトナー粒子を造粒させた。

【0105】そして、このようにトナー粒子を造粒させた上記のトナー分散系に、亜鉛金属錯体（オリエント化学工業社製、E-84）を水媒体中でサンドミル（レッドデビル社製、ペイントコンディショナー）を用いて平均粒径0.5 μ mに粉碎したものを、トナー固形分100重量部に対して3重量部加え、さらにメタノール中に分散させた粒径17nmの疎水性シリカ（日本アエロジル社製、R-974）を0.5重量部添加した。

【0106】そして、上記TKオートホモミキサーによる撹拌速度をさらに低下させると共に、温度を80℃に上昇させ、トナー粒子および上記の各微粒子を凝集させ、特に、粒径が1 μ m以下の超微粒子を3 μ m以上の粒子の表面に固着、溶融させて粒径が50 μ m～1mm程度になるまで凝集させ、その後これを乾燥させて粒径が100 μ m～2mm程度になった凝集体を得た。

【0107】そして、このように凝集させた凝集体を図1に示す処理装置の処理室10内に投入し、この処理室10内において上記凝集体を解砕させるようにした。

【0108】ここで、上記の処理装置によって凝集体を解砕するにあたっては、この処理室10内に設けられた前記撹拌羽根22のうち、羽根の長さが一番長い撹拌羽根22の先端部の周速が35m/secになるようにして、前記回転軸21により各撹拌羽根22を回転させて上記の凝集体を解砕すると共に、上記第1および第2の掻き落とし部材31、32を上記撹拌羽根22の回転方向に対して正転、反転を10秒毎に行うようにして、これらの掻き落とし部材31、32を回転させ、上記撹拌羽根22による上記の凝集体の解砕によって生じた粒子が処理室10の内壁11に付着するのをこれらの掻き落とし部材31、32によって防止するようにし、このようにして上記の凝集体を処理室10内において2分間かけて解砕するようにした。

【0109】そして、このように凝集体を解砕して得られた粒子を風力分級し、平均粒径が6 μ mになった静電潜像現像用トナーを製造した。

【0110】（比較例1）この比較例においては、上記実施例1と同様にして製造した凝集体を解砕するにあたってヘンシェルミキサーを用いるようにし、このヘンシェルミキサーにより上記凝集体を周速35m/secで2分間かけて解砕し、この凝集体の解砕によって得られた粒子を風力分級して、平均粒径が6 μ mになった静電潜像現像用トナーを製造した。

【0111】（実施例2）この実施例においては、ステレン75gと、n-ブチルメタクリレート20gと、メタクリル酸5gと、カーボンブラック（三菱化成工業社製、#2300）8gと、クロム錯塩型染料（保土ヶ谷化学工業社製、アイゼンスピロブラックTRH）1gと、2,2'-アゾビスイソブチルニトリル3gとをサ

ンドスターラにより混合して重合組成物を調製した。

【0112】そして、この重合組成物を濃度3%のアラビアゴム水溶液中において、攪拌機（特殊機化工業社製、TKオートホモミキサー）を用い、平均粒径が3~10 μ mになるように上記TKオートホモミキサーの回転数を調整しながら攪拌して、上記重合組成物を温度60℃で6時間重合反応させた。

【0113】次いで、このように重合反応させたトナー分散系に対して、亜鉛金属錯体（オリエント化学工業社製、E-84）を水媒体中でサンドミル（レッドデビル社製、ペイントコンディショナー）を用いて平均粒径0.5 μ mに粉碎したものを、トナー固形分100重量部に対して3重量部加え、さらにメタノール中に分散させた粒径が50nmの疎水性酸化チタン（デグサ社製、T-805）を0.5重量部添加して、重合反応を終了させた。

【0114】そして、上記のように重合反応させたものを水洗した後、これを濾過し、得られたケーキ状の粒子を熱風乾燥機を用いて80℃で5時間乾燥させて上記の粒子相互を凝集させ、特に1 μ m以下の超微粒子を3 μ m以上の粒子の表面に固着、溶融させて50 μ m~1mm程度になるようにし、平均の粒径が100 μ m~2mm程度になった凝集体を得た。

【0115】次いで、このようにして得た凝集体を、上記実施例1の場合と同様に図1に示した処理装置を用いて解砕し、このように解砕して得られた粒子を風力分級し、平均粒径が5 μ mになった静電潜像現像用トナーを製造した。

【0116】（比較例2）この比較例においては、上記実施例2と同様に製造した凝集体を解砕するにあたってヘンシェルミキサーを用いるようにし、このヘンシェルミキサーにより上記凝集体を周速35m/secで2分間かけて解砕し、この凝集体の解砕によって得られた粒子を風力分級して、平均粒径が5 μ mになった静電潜像現像用トナーを製造した。

【0117】（比較例3）この比較例においては、上記実施例1と同様に製造した凝集体を解砕するにあたって、超音波ジェット粉碎機（日本ニューマチック工業社製、ラボジェット）を用い、上記凝集体を高速気流に乗せてセラミック製の衝突板に衝突させて粉碎するようにし、この粉碎によって得られた粒子を風力分級して、平均粒径が5 μ mになった静電潜像現像用トナーを製造した。

【0118】なお、上記実施例1、2および比較例1~3における各トナーの平均粒径を測定するにあたっては、コールターカウンタTA-II型（コールタカウンタ社製）を用い、50 μ mのアパチャーチューブで粒径別相対重量分布を測定して、その平均粒径を求めるようにした。

【0119】ここで、上記の実施例1、2および比較例

1~3の方法によって静電潜像現像用トナーを製造した場合における各静電潜像現像用トナーの収率を求めるようにした。

【0120】なお、これらの各静電潜像現像用トナーの収率を求めるにあたっては、解砕前の粒子を100とし、解砕を行い所望の粒径分布に分級した後における各静電潜像現像用トナーの収量を測定するようにした。

【0121】この結果、実施例1のものにおいてはその収量が78、実施例2のものにおいてはその収量が81であったのに対し、比較例1のものにおいてはその収量が42、比較例2のものにおいてはその収量が41、比較例3のものにおいてはその収量が53になっていた。

【0122】この結果から明らかなように、この発明の実施例の方法によって静電潜像現像用トナーを製造すると、比較例の方法によって静電潜像現像用トナーを製造する場合に比べて、小粒径の静電潜像現像用トナーを収率良く製造することができた。

【0123】次に、上記実施例1、2および比較例1~3の方法によって製造された各静電潜像現像用トナーについて、それぞれその帯電量分布を調べると共に、各静電潜像現像用トナーを用いて画像形成を行った場合における画像のかぶり評価を行うようにした。

【0124】ここで、これらの評価を行うにあたっては、上記実施例1、2および比較例1~3の方法によって製造された各静電潜像現像用トナー100重量部に対し、それぞれコロイダルシリカ（日本アエロジル社製、R-972）を0.2重量部加えて後処理したものをを用いるようにした。

【0125】また、これらの静電潜像現像用トナーと混合させるキャリアとしては、以下に示すようにして製造した3種類のキャリアC1~C3を用いるようにした。

【0126】ここで、キャリアC1としては、ポリエステル樹脂（花王社製、NE-1110）100重量部と、無機磁性粉（TDK社製、MFP-2）600重量部と、カーボンブラック（三菱化成社製、MA#8）2重量部とをヘンシェルミキサーにより充分に混合して粉碎し、次いでシリンダ部180℃、シリンダヘッド部170℃に設定した押出し混練機を用いて溶融混練し、この混練物を冷却して粗粉碎した後、ジェットミルで微粉碎し、さらに風力分級機を用いて分級して得た平均粒径が55 μ mになったバインダー型キャリアを用いるようにした。

【0127】また、キャリアC2としては、フェライトキャリアコア（パウダーテック社製、F-300）の表面を転動流動槽（岡田精工社製、スピラコータ）を用いて熱硬化性シリコン樹脂でコートし、平均粒径が50 μ mになったキャリアを用いるようにした。

【0128】また、キャリアC3としては、フェライトキャリアコア（パウダーテック社製、F-300）の表面を表面重合被覆法によりポリエチレンコートして平均

21

粒径が $5.1\mu\text{m}$ になったキャリアを用いるようにした。

【0129】なお、これらのキャリアC1～C3の粒径を測定するにあたっては、マイクロトラック モデル 7995-10 SRA（日機装社製）を用いて測定するようにした。

【0130】そして、上記実施例1，2および比較例1～3において製造した各静電潜像現像用トナーに対して、上記のキャリアC1～C3を後記の表1に示すように組み合わせた現像剤を用いるようにした。

【0131】ここで、各静電潜像現像用トナーの帯電量分布を測定するにあたっては、静電潜像現像用トナーとキャリアとを表1に示すように組み合わせ、それぞれ静電潜像現像用トナー2gに対してキャリアを28g加え、これらをそれぞれ50ccのポリ瓶に入れて回転架台により120rpmで30分間回転させて、各静電潜像現像用トナーを用いた現像剤を調製した。

【0132】そして、このように調製した各現像剤を用い、図3に示す装置によって各現像剤における各静電潜像現像用トナーの帯電量分布を測定するようにした。

【0133】ここで、図3に示す装置により各現像剤における各静電潜像現像用トナーの帯電量分布を測定するにあたっては、上記のように調製した各現像剤をそれぞれ精密天秤で3g計量し、このように計量した各現像剤をそれぞれ導電性スリーブ1の表面全体に均一になるように乗せると共に、この導電性スリーブ1内に設けられたマグネットロール2の回転数を100rpmにセットした。

【0134】そして、バイアス電源3よりバイアス電圧を0～10KV逐次印加し、5秒間導電性スリーブ1を回転させ、この導電性スリーブ1を停止させた時点での円筒電極4における電位Vmを読み取ると共に、円筒電極5に付着した各静電潜像現像用トナーの重量を精密天秤で計量し、各現像剤における各静電潜像現像用トナーの帯電量を求めるようにした。

【0135】次いで、図4および図5に示すように、縦軸にトナーの重量%を表わす一方、横軸にトナーの帯電

22

量を対数にして表し、この横軸に表されたトナーの帯電量の値が $1\sim 10^2$ の範囲を20等分し、この1目盛を1チャンネルとして、各チャンネルにおけるトナーの重量%を上記のようにして測定した各静電潜像現像用トナーの重量および帯電量に基づいてグラフ化し、上記のように調製した各現像剤における各静電潜像現像用トナーの帯電量分布を求めた。なお、図4には実施例1において製造した静電潜像現像用トナーを用いた場合における静電潜像現像用トナーの帯電量分布を、図5には比較例1において製造した静電潜像現像用トナーを用いた場合における静電潜像現像用トナーの帯電量分布を示した。

【0136】そして、上記のようにして求めた各現像剤における各静電潜像現像用トナーの帯電量分布に基づき、それぞれ1チャンネルにおけるトナーの重量%が多いものから順に3チャンネルの累積重量%を求め、その結果を下記の表1に示した。

【0137】また、画像形成を行った場合において、形成された画像におけるかぶりの評価を行うにあたっては、実施例1，2および比較例1～3の方法によって製造された各静電潜像現像用トナーを各キャリアと表1に示すように組み合わせ、それぞれ各静電潜像現像用トナーと各キャリアの重量割合がトナー／キャリア＝5／95になるように混合して各現像剤を調整した。

【0138】そして、これらの現像剤を市販の複写機（ミノルタカメラ社製、EP-570）に使用し、それぞれ黒の比率が6%のチャートを用いて1万枚の耐刷試験を行い、形成された画像におけるかぶり評価を行った。

【0139】ここで、画像におけるかぶり評価するにあたっては、白地画像上のトナーかぶりを評価するようにし、肉眼評価でかぶりが問題とならない場合を○で、かぶりが目立ち画像ノイズとして問題がある場合を×で、下記の表1に示した。

【0140】

【表1】

トナーの種類	キャリアの種類	累積重量%	かぶり評価
実施例 1	C 1	9 3	○
実施例 2	C 1	9 2	○
実施例 2	C 2	9 4	○
実施例 2	C 3	9 4	○
比較例 1	C 1	4 6	×
比較例 2	C 2	4 1	×
比較例 3	C 2	5 1	×

【0141】この結果から明らかなように、上記実施例 1, 2 によって製造された静電潜像現像用トナーを用いた場合には、トナーの帯電量分布における累積重量% が、比較例 1～3 において製造された静電潜像現像用トナーを用いた場合に比べていずれも著しく高くなっており、トナーの帯電性が比較例 1～3 において製造された静電潜像現像用トナーに比べて非常に安定していた。

【0142】また、上記実施例 1, 2 によって製造された静電潜像現像用トナーを用いた場合には、比較例 1～3 において製造された静電潜像現像用トナーを用いた場合のように、形成された画像におけるかぶりが問題になるということがなく、良好な画像形成が行えた。

【0143】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明に係る静電潜像現像用トナーの製造方法においては、少なくとも樹脂を含有するトナー組成物を液状媒体中で造粒させて得られたトナー粒子相互を凝集させた後、この凝集物を解砕するにあたり、処理室内の内壁に付着に粒子が付着するのを付着抑制手段によって防止しながら、この処理室内において上記凝集物を攪拌手段により攪拌して解砕するようにしたため、先ずトナー組成物を液状媒体中で造粒させることにより、小粒径のトナーが収率良く得られるようになり、また上記のトナー粒子の凝集物を解砕することによって不定形になったトナー粒子が得られるようになり、さらに解砕によって発生した粒子等が上記処理室内の内壁に付着するのを防止するようにしたため、解砕によって生じた微粒子をトナー粒子の表面に均一に分散された状態で固定化され、解砕後におけるトナーの収

率も向上し、さらに均一なトナーが得られるようになった。

【0144】この結果、この発明に係る方法によって静電潜像現像用トナーを製造した場合、小粒径で表面に凹凸を有し、帯電性やクリーニング性に優れた静電潜像現像用トナーが収率良く生産できるようになり、また得られた静電潜像現像用トナーの帯電性等も安定し、良好な画像形成が行えるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明に係る方法によって静電潜像現像用トナーを製造するにあたり、トナー粒子相互が凝集された凝集物を解砕するのに使用した処理装置の一例を示した概略説明図である。

【図 2】トナー粒子相互が凝集された凝集物を解砕するのに使用した処理装置の変更例を示す概略説明図である。

【図 3】トナーの帯電量分布を測定するのに使用した装置の概略図である。

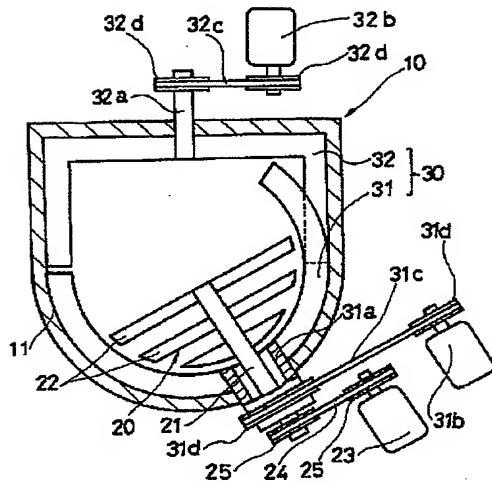
【図 4】この発明の実施例 1 において製造した静電潜像現像用トナーの帯電量分布を示した図である。

【図 5】比較例 1 において製造した静電潜像現像用トナーの帯電量分布を示した図である。

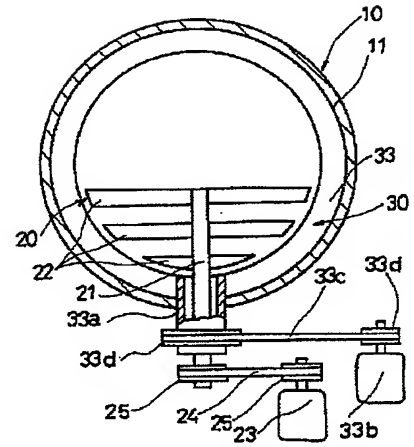
【符号の説明】

- 1 0 処理室
- 1 1 内壁
- 2 0 攪拌手段
- 3 0 付着抑制手段

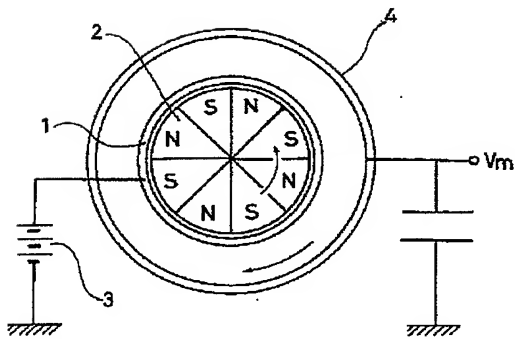
【図1】



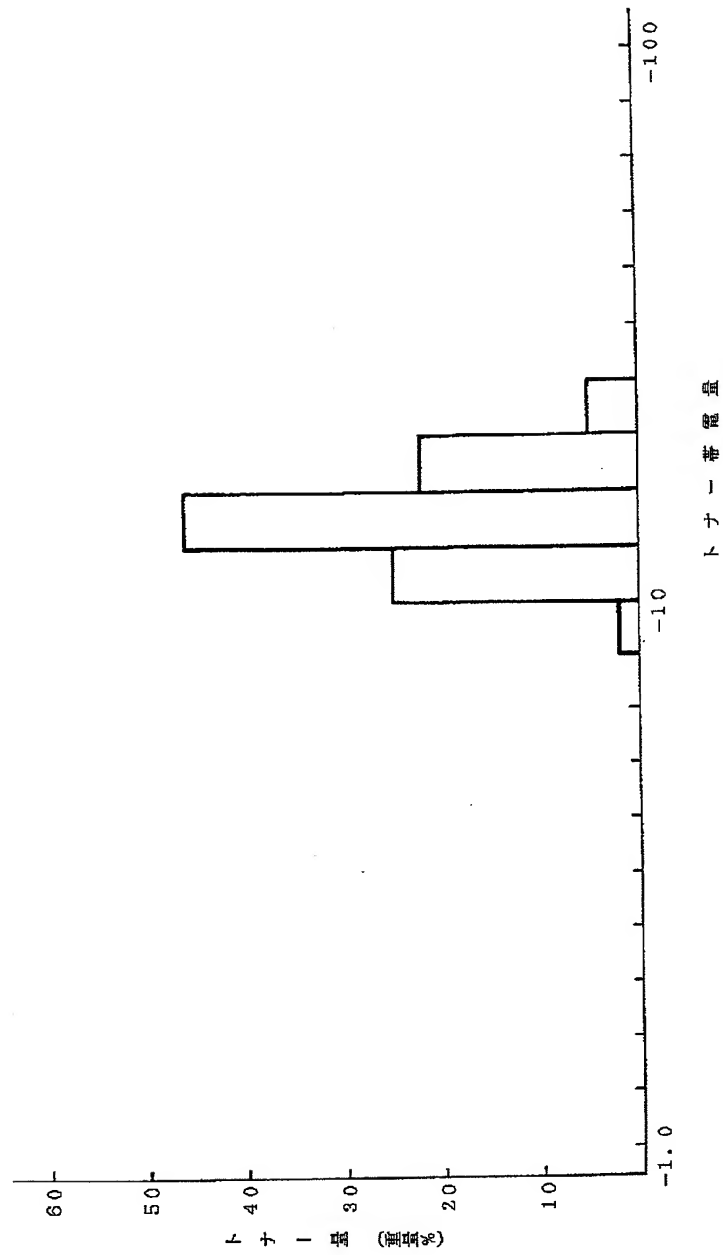
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

